

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 121, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

	Стр.
П. Александров и Вл. Пономарев. О бикompактных расширениях топологических пространств . . . . .	575
В. С. Виноградов. О некоторых краевых задачах для квазилинейных эллиптических систем первого порядка на плоскости . . . . .	579
Н. В. Ефимов и С. Б. Стечкин. Чебышевские множества в банаховых пространствах . . . . .	582
Д. П. Желобенко. Описание некоторого класса представлений группы Лоренца	586
М. А. Наймарк. О разложении неприводимых представлений основной серии комплексной унитарной группы $n$ -го порядка по представлениям комплексной унитарной группы второго порядка . . . . .	590
В. И. Протасов. О линейных уравнениях в частных производных бесконечного порядка с постоянными коэффициентами . . . . .	594
С. Л. Соболев. Замечание о критерии Петровского равномерной корректности задачи Коши для уравнений в частных производных . . . . .	598
В. А. Якубович. О динамической устойчивости упругих систем . . . . .	602

### ГИДРОМЕХАНИКА

С. С. Григорян. О некоторых точных решениях уравнений газовой динамики	606
С. В. Иорданский. Теорема Цемплена в магнитной гидродинамике . . . . .	610
В. П. Коробейников. Одномерные автомодельные движения проводящего газа в магнитном поле . . . . .	613

### ФИЗИКА

Н. П. Богачев, С. А. Бунятов, Ю. П. Мереков и В. М. Сидоров. Взаимодействие протонов с энергией 9 Бэв со свободными и связанными нуклонами в фотозумульсии . . . . .	617
Н. Н. Делягин и В. С. Шпинель. Резонансное рассеяние гамма-квантов на ядрах $Mg^{24}$ . . . . .	621
Б. В. Медведев и М. К. Поливанов. Об одной классической модели индефинитной метрики . . . . .	623
В. М. Фридкин. Теория образования скрытого электрофотографического изображения и закон взаимозаместимости . . . . .	627

- Н. Ф. Баракина. О природе деструктивных процессов в селезенке мыши, вызванных действием рентгеновских лучей . . . . . 631

# ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- В. Б. Вейнберг, Н. М. Дульнева, П. Н. Мейнгард и В. Л. Яковенко. Полярный спектрогидронефелометр . . . . . 634
- К. А. Осипов. Расчет предельных значений энергии активации различных процессов в твердых металлах . . . . . 637

# ХИМИЯ

- Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева. О строении продуктов взаимодействия некоторых  $\alpha$ -галондокетонов карбоциклического ряда с триэтилфосфитом и диэтилфосфористым натрием . . . . . 641
- А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеева и Д. М. Яновский. Исследование привитой сополимеризации винилхлорида с производными метакрилового ряда . . . . . 644
- В. Л. Вайсер и В. Д. Рябов. Алкилирование фенола ацетиленом при повышенном давлении . . . . . 648
- Л. А. Игонин и С. И. Басс. Инфракрасные спектры поглощения оксibenзил-аминов . . . . . 652
- Б. М. Михайлов и Т. К. Козминская. О действии аминов и аммиака на изоамилбордихлорид . . . . . 656
- А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, А. Н. Ахрамович и Л. М. Минакова. Стереохимия  $\sigma, \pi$ -сопряжения. Автоокисление жестких аллильных систем . . . . . 660
- А. М. Рубинштейн и В. И. Якерсон. Некоторые данные по кинетике термического разложения ацетатов щелочноземельных металлов . . . . . 664

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис и А. Г. Мержанов. Формально-кинетические закономерности термического разложения взрывчатых веществ в жидкой фазе . . . . . 668
- М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко и Л. И. Карташева. Вода как сенситизатор радиационного инициирования процесса окисления бензола . . . . . 671
- С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. М. Жаброва, О. М. Виноградова, Б. М. Каденаци и З. А. Маркова. Каталитический синтез непредельных углеводов ряда  $C_6$ , меченных радиоуглеродом  $C^{14}$ , с использованием парофазной распределительной радиохроматографии . . . . . 674
- Л. А. Ротт. Уравнение изотермической диффузии в критической области . . . . . 678
- К. И. Сакодинский, С. И. Бабков и Н. М. Жаворонков. Коэффициенты равновесного распределения дейтерия при изотопном обмене между водой и некоторыми тиолами . . . . . 681
- М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский и Н. А. Логинов. Равновесные потенциалы титана в хлоридных расплавах . . . . . 685
- В. А. Шушунов и Б. Я. Андреев. Кинетический изотопный эффект в реакции водорода и трития с окислами некоторых металлов . . . . . 689

# ГЕОХИМИЯ

- В. А. Завьялов. О связи электрической характеристики разреза доманиковых отложений с литолого-геохимическими особенностями последнего . . . . . 693

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- В. И. Классен и Н. Ф. Мещеряков. Флотация зерен мельче 10  $\mu$  газами, выделяющимися из раствора . . . . . 697

# ГЕОЛОГИЯ

- В. М. Будько. Типы разрывных нарушений красной толщ полуострова Челекен . . . . . 701
- А. Г. Вологдин. О кембрии Байкальского нагорья по данным изучения его органических остатков . . . . . 705
- М. Ф. Дзвела. Новые данные об олигоценых слоях северного склона Аджаро-Имеретинского хребта . . . . . 709
- Л. А. Козубова и М. В. Куликов. Новые данные о пермских отложениях Западного Забайкалья . . . . . 712



	Стр.
В. И. Солун. Морские палеогеновые отложения юго-восточной Туркмении	716
<b>МИНЕРАЛОГИЯ</b>	
Х. С. Мамедов и Н. В. Белов. Кристаллическая структура слюдоподобных Са-гидросиликатов: окенита, неоконта, трускоттита, гиролита. Новый кремне-кислородный радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$	720
Н. Н. Шишкин. Джулукулит — новый кобальтовый минерал	724
<b>ПАЛЕОНТОЛОГИЯ</b>	
В. Д. Ильин. Новый род аммонитов из сенона юго-западного Узбекистана	727
<b>ГИСТОЛОГИЯ</b>	
В. Я. Кармышева. К вопросу о конструкции концевых нервных аппаратов в яйцнике	730
А. М. Растворова. К вопросу об иннервации семенника млекопитающих животных	734
Ю. Л. Стулов. Иннервация эпендимальной оболочки желудочков головного мозга человека	738
<b>ГЕНЕТИКА</b>	
В. С. Кирпичников. Генетические методы индивидуального отбора в карповодстве	742
<b>МИКРОБИОЛОГИЯ</b>	
М. Н. Талиева. Влияние факторов роста (бактериальных витаминов) на развитие видов Botrytis в связи с их специализацией	746
<b>ЭКОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ</b>	
Т. А. Работнов. Изменение состава травостоя пойменного луга при внедрении борщевика сибирского ( <i>Heracleum sibiricum</i> L.)	750
<b>ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ</b>	
С. Н. Дроздов. Влияние меди на интенсивность фотосинтеза листьев яровой пшеницы	753
Н. А. Красильников, М. Х. Чайлахян, Г. К. Скрыбин, Ю. М. Хохлова, И. В. Улезло и Т. Н. Константинова. О стимулирующем действии гиббереллинов различного происхождения	755
<b>ФИЗИОЛОГИЯ</b>	
М. Г. Колпаков. Белковый состав крови при анафилаксии у кроликов	759
Л. В. Крушинский. Экстраполяционные рефлексy как элементарная основа рассудочной деятельности у животных	762
<b>ПАРАЗИТОЛОГИЯ</b>	
Фэн Чун-цзи. К изучению переносчиков клещевого возвратного тифа в Китае	766

## CONTENTS

<b>MATHEMATICS</b>	Pages
P. Alexandrov and V. Ponomarev. On bicomact extensions of topological spaces	575
V. S. Vinogradov. On certain boundary value problems for quasilinear elliptical systems of first order in the plane	579
N. V. Efimov and S. B. Stechkin. Chebyshev sets in Banach spaces	582
D. P. Zhelobenko. A description of a certain class of Lorenz group representations	586
M. A. Naimark. On the resolution of irreducible representations of the principal of a complex unimodular group of order $n$ into representations of a second order complex unimodular group	590
V. I. Protasov. On linear partial differential equations of infinite order with constant coefficients	594
S. L. Sobolev. A note on Petrovsky's test for the uniform correctness of Cauchy problem in the case of partial differential equations	598
V. A. Jakubovich. On the dynamic stability of elastic systems	602
<b>FLUID MECHANICS</b>	
S. S. Grigorian. On some exact solutions of gas dynamics equations	606
S. V. Iordansky. Zemplen's theorem in magnetic hydrodynamics	610
	571

V. P. Korobeinikov. Unidimensional automodel motions of a conducting gas in a magnetic field . . . . .	613
--	-----

## PHYSICS

Pages

N. P. Bogachev, S. A. Bunyatov, Yu. P. Merekov and V. M. Sidorov. Interaction of 9 Bev protons with free and bound nucleons emulsion . . . . .	617
N. N. Delagin and V. S. Spinel. Resonance scattering of gamma-quanta on Mg <sup>24</sup> nuclei . . . . .	621
B. V. Medvedev and M. K. Polivanov. On a classical model of indefinite metric . . . . .	623
V. M. Fridkin. The theory of the formation of a latent electrophotographic image and the interchangeability law . . . . .	627

## BIOPHYSICS

N. F. Barakina. On the nature of the destructive processes taking place in the spleen of mice as a result of exposure to X-rays . . . . .	631
---	-----

## TECHNICAL PHYSICS

V. B. Veinberg, N. M. Dulneva, P. N. Meingard and V. L. Iakovenko. Polar spectrohydronephelometer . . . . .	634
K. A. Osipov. The calculation of limit values for the activation energy of various processes in solid metals . . . . .	637

## CHEMISTRY

B. A. Arbusov, V. S. Vinogradova and N. A. Polezhaeva. On the structure of the products of reaction between certain $\alpha$ -halogen-ketones of the carbocyclic series and triethylphosphite or sodium diethylphosphite . . . . .	641
A. A. Berlin, L. V. Stupen, B. I. Fedoseeva and D. M. Ianovsky. An investigation of the grafted copolymerization of vinyl chloride and metacryl series derivatives . . . . .	644
V. L. Vaizer and V. D. Riabov. Alkylation of phenol by acetylene under elevated pressure . . . . .	648
L. A. Igonin and S. I. Bass. Infrared absorption spectra of hydroxybenzylamines . . . . .	652
B. M. Mikhailov and T. K. Kozminskaia. The effects of amines and ammonia on isoamylborodichloride . . . . .	656
A. N. Nesmeyanov, K. A. Pecherskaia, A. N. Akhramovich and L. M. Minakova. The stereochemistry of the $\sigma$ , $\pi$ -conjugation. Autooxidation of rigid allyl systems . . . . .	660
A. M. Rubinstein and V. I. Iakerson. Some data on the kinetics of a thermal decomposition of alkali earth metal acetates . . . . .	664

## PHYSICAL CHEMISTRY

F. I. Dubovitsky, G. B. Manelis and A. G. Merzhanov. Formal kinetic laws of the thermal decomposition of explosives in the liquid phase . . . . .	668
M. A. Proskurnin, E. V. Barelko and L. I. Kartasheva. Water as a sensitizer of the radiation initiation of the benzene oxidation process . . . . .	671
S. Z. Roginsky, M. I. Ianovsky, G. M. Zhabrova, O. M. Vinogradova, B. M. Kadenatsi and Z. A. Markova. A catalytic synthesis of C <sup>14</sup> labelled unsaturated hydrocarbons of the C <sub>4</sub> series with the use of vapour phase distribution X-ray chromatography . . . . .	674
L. A. Rott. Isothermal diffusion equation in the critical region . . . . .	678
K. I. Sakodynsky, S. I. Babkov and N. M. Zhavoronkov. The coefficients of the equilibrium distribution of deuterium on isotopic exchange between water and some thiols . . . . .	681
M. V. Smirnov, L. E. Ivanovsky and V. A. Loginov. Equilibrium potentials of titanium in chloride melts . . . . .	685
V. A. Shushunov and B. J. Andreev. The kinetic isotopic effect in the reaction of hydrogen and tritium with some metal oxides . . . . .	689

## GEOCHEMISTRY

V. A. Zavialov. On the connection between the electrical characters of the section of Domanic deposits and its lithological-geochemical features . . . . .	693
--	-----

## CHEMICAL TECHNOLOGY

V. I. Klassen and N. F. Meshcheriakov. Flotation of mineral grains under 10 $\mu$ by gases evolving from solution . . . . .	697
---	-----



## GEOLOGY

Pages

- V. M. Budko. The types of break disturbances of the red-beds of the cheleken peninsula . . . . . 701
- A. G. Vologdin. On the Cambrian of the Baikalian highland from data of the investigation of its organic remains . . . . . 705
- M. F. Dzvelaya. New data on the Oligocene beds of the northern slope of the Adjar-Imerethian mountain ridge . . . . . 709
- L. A. Kozubova and M. V. Kulikov. New data concerning the Permian deposits of west Transbaikalia . . . . . 712
- V. I. Solun. Marine Paleogenic deposits in the south-east of Turkmenia . . . . . 716

## MINERALOGY

- Kh. S. Mamedov and N. V. Belov. The crystal structure of micaceous calcium hydrosilicates okeanite, nekoite, truscottite, gyrolite. A new silico-oxygen radical  $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$  . . . . . 720
- N. N. Shishkin. Julukulite, a new cobalt mineral . . . . . 724

## PALEONTOLOGY

- V. D. Ilyin. A new ammonite genus from the Senonian series of the South-west Uzbekistan . . . . . 727

## HISTOLOGY

- V. J. Karmysheva. On the structure of the end nerve apparatus in the ovary . . 730
- A. M. Rastvorova. On testis innervation in mammals . . . . . 734
- Yu. L. Sutulov. The innervation of the ependymal membrane of encephalon ventricles in man . . . . . 738

## GENETICS

- V. S. Kirpichnikov. Genetic methods for individual selection in the breeding of carp . . . . . 742

## MICROBIOLOGY

- M. N. Talieva. The effect of growth factors (bacterial vitamins) on the development of Botrytis species in connection with their specialization . . . . . 746

## PLANT ECOLOGY

- T. A. Rabotnov. The alteration of the grass composition on spring-flooded meadows in response to the introduction of *Heracleum sibiricum* L. . . . . 750

## PLANT PHYSIOLOGY

- S. N. Drozdov. The influence of copper upon the intensity of photosynthesis in the leaves of spring wheat . . . . . 753
- N. A. Krasilnikov, M. Ch. Chaylakhian, G. K. Skriabin, Yu. M. Khokhlova, I. V. Ulezlo and T. N. Konstantinova. On the stimulating effect of gibberellins of different origin . . . . . 755

## PHYSIOLOGY

- M. G. Kolpakov. The protein composition of blood in rabbits affected with anaphylaxia . . . . . 759
- L. V. Krushinsky. Extrapolation reflexes, as an elementary basis of the mental activity in animals . . . . . 762

## PARASITOLOGY

- Fen Chun-Tzi. On the study of the vectors of tick recurrent fever in China . . 766

## ПОПРАВКА

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 118, № 4, 1957 г. (С. И. Пашкаръ, «К динамике хлорогеновой и кофейной кислот при созревании и прорастании клубня картофеля»), на стр. 834 пропущена таблица:

Таблица 1

	Среднее значение $R_f$		Флуоресценция в у.-ф.		Самопроявление	
	бутанол + укс. кисл. вода (хромотогр. нисходящая)	вода + пары укс. кисл. (хромотогр. восходящая)	без обработки	пары аммиака	окраска на 2 день	окраска через 1 мес.
Хлорогеновая кислота	0,59	0,62	Голубая	Желто-зелен.	Зеленая	Коричне-ваго-зеленая
Кофейная кислота	0,79	0,3	Голубая	Светло-голуб.	Зеленая	Зеленая

Кроме того, на стр. 835 перед вторым абзацем снизу необходимо сделать следующее добавление: «Подобное же различие в действии на отрезки колеоптилей овса наблюдалось при испытании эквимольных (0,001 M) растворов хлорогеновой и кофейной кислот».

С. И. Пашкаръ



Академик П. АЛЕКСАНДРОВ и Вл. ПОНОМАРЕВ

## О БИКОМПАКТНЫХ РАСШИРЕНИЯХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ

1. В работе <sup>(1)</sup>, опубликованной в 1939 г. под этим же заглавием, первый из авторов настоящей заметки дал новый метод построения расширений топологических пространств и применил его, в частности, к новому построению максимального бикомпактного расширения  $\beta X$  («расширения Стона — Чеха») вполне регулярного пространства  $X$ . Впоследствии С. В. Фомин <sup>(2)</sup> применил тот же метод к построению ряда новых расширений топологических пространств, подчеркнув этим его в значительной степени универсальный характер. Тот же метод по существу применяет и Фрейденталь в работах <sup>(3, 4)</sup>, не получая, однако, всех бикомпактных расширений данного пространства. Задачу построения всех бикомпактных расширений вполне регулярного пространства впервые полностью решает Ю. М. Смирнов <sup>(5)</sup>, применяя в несколько видоизмененном виде все тот же метод работы <sup>(1)</sup> и комбинируя его с понятием близости в смысле В. А. Ефремовича. Метод, о котором идет речь и которым мы пользуемся все время в настоящей заметке, основан на понятии «подчинения» или усиленного включения  $A < B$  одного множества в другое. При этом в работе <sup>(1)</sup> рассматриваются в применении к открытым множествам два вида подчинения: регулярное  $H' < H$ , если замыкание  $[H'] \subseteq H$ , и вполне регулярное  $H' < H$ , если  $[H']$  функционально отделимо от  $X \setminus H$ . После того как введено то или иное подчинение  $\nu$ , система открытых множеств  $\xi = \{H\}$  называется правильной в смысле этого подчинения  $\nu$ , если ко всякому  $H \in \xi$  найдется подчиненное ему  $H' \in \xi$ . Центрированные правильные системы  $\xi = \{H\}$ , максимальные по отношению к совокупности двух свойств: центрированности и правильности называются «концами» в смысле подчинения  $\nu$  или просто  $\nu$ -концами. Они объявляются точками окрестностного пространства  $\nu X$ , открытая база которого состоит из всех множеств  $O_H$ , причем  $O_H$  для данного открытого  $H \subseteq X$  определяется как множество всех  $\xi \in \nu X$ , для которых  $H \in \xi$ . Естественно рассматривать лишь такие подчинения  $\nu$ , при которых множество всех окрестностей  $O_x$  любой точки  $x \in X$  оказывается  $\nu$ -концом. Тогда можно отождествить каждую точку  $x \in X$  с концом, состоящим из всех окрестностей в  $X$  точки  $x$ , и это дает топологическое включение пространства  $X$  в пространство  $\nu X$ , так что  $\nu X$  делается расширением пространства  $X$ . При вполне регулярном подчинении  $\nu$  оказывается  $\nu X \equiv \beta X$ .

2. Фрейденталь в работе <sup>(3)</sup> предлагает по существу аксиоматику понятия подчинения для открытых множеств. Однако этот путь представляется нам не вполне целесообразным: удобнее аксиоматизировать подчинение замкнутого множества  $F$  открытому  $H$  (что фактически делается для частных случаев и в <sup>(1)</sup>). Мы предлагаем следующую систему аксиом для отношения подчинения  $F < H$  (через  $F$  обозначается всегда замкнутое, через  $H$  — открытое множество в  $X$ ):

K1 (аксиома отражения). Если  $F < H$ , то  $X \setminus H < X \setminus F$ .

K2 (первая аксиома включения). Если  $F < H$ , то  $F \subseteq H$ .



К3 (вторая аксиома включения). Если  $F \subseteq F_1 < H_1 \subseteq H$ , то  $F < H$ .

К4 (аксиома сложения). Если  $F_1 < H_1$ ,  $F_2 < H_2$ , то  $F_1 \cup F_2 < H_1 \cup H_2$ .

К5 (аксиома уплотнения). Если  $F < H$ , то существует такое  $H_1$ , что  $F < H_1$ ,  $[H_1] < H$ .

К6 (тривиальная аксиома).  $\Delta < \Delta$  (где  $\Delta$  — пустое множество).

К7 (аксиома погружения). Для любой окрестности  $Ox$  любой точки  $x \in X$  существует такое  $O_1x$ , что  $[O_1x] < Ox$ .

Легко проверить, что топологическое пространство, в котором можно определить подчинение, удовлетворяющее этим аксиомам, вполне регулярно и что во всяком вполне регулярном пространстве можно определить по крайней мере одно подчинение (например, вполне регулярное). Поэтому под пространством мы в дальнейшем будем всегда понимать вполне регулярное пространство.

3. Теперь мы можем сформулировать результат, по существу эквивалентный основной теореме Ю. М. Смирнова <sup>(5)</sup>:

**Теорема 1.** Для всякого подчинения  $v$ , данного в пространстве  $X$  (и удовлетворяющего аксиомам К1 — К7), пространство  $vX$  есть бикомпактное расширение пространства  $X$ . Обратно, всякое бикомпактное расширение пространства  $X$  является пространством  $vX$  при некотором подчинении (удовлетворяющем аксиомам К1 — К7); различные подчинения дают различные бикомпактные расширения.

Наметим прямое доказательство теоремы 1. Для любого  $F$  обозначим через  $\Phi_F$  множество всех  $\xi = \{H\} \in vX$ , для которых  $H \cap F \neq \Delta$  при любом  $H \in \xi$ . Тогда  $\Phi_F = X \setminus O_{X \setminus F}$  и  $[O_H] = \Phi_{[H]}$ . Важно заметить (лемма 1), что из  $F < H$  следует  $\Phi_F \subseteq O_H$ . Установим теперь в  $vX$  подчинение  $v^*$ , полагая сначала  $\Phi_F < O_H$ , если  $F < H$  в  $X$ , и затем для любых замкнутого  $\Phi$  и открытого  $\Gamma$  в  $vX$  положим  $\Phi < \Gamma$ , если существует  $F < H$  в  $X$ , так что  $\Phi \subseteq \Phi_F$ ,  $O_H \subseteq \Gamma$ . Легко проверить, что аксиомы К1 — К7 при подчинении  $v^*$  выполнены. Назовем теперь окрестность  $OF$  в  $X$  уплотняемой, если существует такая  $O_1F$ , что  $[O_1F] < OF$  в  $X$ . Из аксиом подчинения легко следует, что  $F$  есть пересечение всех своих уплотняемых окрестностей.

Бикомпактность регулярного (в силу первой леммы) пространства  $vX$  доказывается так. Пусть  $\sigma = \{\Phi\}$  — центрированная система замкнутых в  $vX$  множеств. Тогда  $\bigcap_{\Phi \in \sigma} \Phi = \bigcap_{\Phi \in \sigma} O_\alpha \Phi$ , где  $O_\alpha \Phi$  пробегает все уплотняемые окрестности множества  $\Phi$ . Пересекая все  $O_\alpha \Phi$  с  $X$ , получаем центрированную правильную систему  $\{H\}$ , дополняя которую до конца  $\xi$ , получим (лемма 2) точку  $\xi$ , содержащуюся во всех  $O_\alpha \Phi$ ,  $\Phi \in \sigma$ , следовательно, и в их пересечении  $\bigcap_{\Phi \in \sigma} \Phi$ , которое таким образом непусто.

Этим бикомпактность  $vX$  доказана.

Легко доказывается, что различным подчинениям  $v_1$  и  $v_2$  соответствуют различные пространства  $v_1X$  и  $v_2X$  и что во всяком бикомпакте имеется единственное — так называемое элементарное — подчинение, совпадающее с включением. Если  $bX$  — произвольное бикомпактное расширение пространства  $X$ , то элементарное подчинение в  $bX$  определяет подчинение в  $X$  по правилу:  $F < H$ , если  $[F]_{bX}$  содержится в (наибольшем) открытом  $\Gamma$  в  $bX$ , высекающем  $H$  из  $X$ . Для этого подчинения  $vX \equiv bX$ .

4. Возникает вопрос о возможном таком сокращении запаса множеств  $F$ ,  $H$ , чтобы подчинение  $F' < H'$ , определенное для множеств этого запаса, продолжалось на всё  $X$  (т. е. на любые  $F$ ,  $H$ ) по правилу:  $F < H$ , если  $F \subseteq F' < H' \subseteq H$ .

В качестве первого частного случая рассмотрим всевозможные канонические замкнутые и открытые множества  $F'$  и  $H'$  в  $X$ . При этом все аксиомы — те же, кроме К4, которая заменяется своим ослаблением:

К'4. Если  $F'_1 < H'_1$ ,  $F'_2 < H'_2$ , то  $F'_2 \cup F'_1 < I((H'_1 \cup H'_2))$ , где  $I$  обозначает открытое ядро.



Если рассматривать подчинение в системе канонических множеств и продолжить его на всё пространство  $X$ , то получим подчинение, удовлетворяющее аксиомам  $K1—K7$ . Обратно, если дано подчинение для любых  $F, H$ , то, рассматривая его лишь на канонических множествах, получим подчинение канонических множеств, продолжая которое вернемся к исходному подчинению.

5. Второй частный случай — это случай какой-либо полной базы (С. В. Фомин <sup>(2)</sup>, Н. А. Шанин <sup>(6)</sup>) пространства  $X$ , т. е. такой базы  $\mathfrak{B}$ , что из  $H \in \mathfrak{B}$  следует  $X \setminus [H] \in \mathfrak{B}$  и из  $H_1 \in \mathfrak{B}, H_2 \in \mathfrak{B}$  следует  $H_1 \cup H_2 \in \mathfrak{B}$ .

Предположим, что подчинение  $\nu$ , удовлетворяющее аксиомам  $K1—K7$ , определено для всех множеств  $H$ , входящих в полную базу и для их замыканий  $[H]$ . Продолжая это подчинение на любые  $F, H$ , получим подчинение, удовлетворяющее аксиомам  $K1—K7$ . Если полная база  $\mathfrak{B}$  является большой базой (т. е. для любых  $F, OF$  найдется такое  $H \in \mathfrak{B}$ , что  $F \subseteq H \subseteq [H] \subseteq OF$ ), то любое подчинение в  $X$  можно получить продолжением некоторого подчинения, определенного в  $\mathfrak{B}$ .

6. Пусть теперь  $\mathfrak{B}$  — полная периферически-бикомпактная база в  $X$  (это значит, что  $\text{гр } H = [H] \setminus H$  для любого  $H \in \mathfrak{B}$  есть бикомпакт). Е. Складенко <sup>(7)</sup> доказал (исправляя результат Фрейденталя <sup>(3)</sup>), верный лишь частично) предложение, которое можем сформулировать так:

**Теорема Е. Складенко.** Пусть  $\mathfrak{B} = \{u_\alpha\}$  — полная, периферически-бикомпактная база. Продолжая на всё  $X$  элементарное подчинение  $[u_\beta] \subseteq u_\alpha$ , определенное в базе  $\mathfrak{B}$  (т. е. полагая  $F < H$ , если существует такое  $u_\alpha \in \mathfrak{B}$ , что  $F \subseteq u_\alpha \subseteq [u_\alpha] \subseteq H$ ), получим подчинение  $\nu$  в  $X$ , для которого бикомпакт  $\nu X$  имеет нульмерный нарос  $N = \nu X \setminus X$  в смысле  $\text{ind } N = 0$ .

Мы сейчас дополним этот результат. Назовем множество  $N$  нульмерно лежащим в бикомпакте  $B$ , если существует такая база  $\mathfrak{B} = \{\Gamma\}$  этого бикомпакта, что  $N \cap \text{гр } \Gamma = \Lambda$  для всех  $\Gamma \in \mathfrak{B}$ . Фактически в работе Складенко содержится доказательство того, что в условиях его теоремы нарос  $N = \nu X \setminus X$  не только нульмерен, но и нульмерно лежит в  $\nu X$ . С другой стороны, из работы Фрейденталя <sup>(3)</sup> можно извлечь вполне корректное доказательство того, что если для бикомпактного расширения  $bX$  нарос  $bX \setminus X$  нульмерно лежит в  $X$ , то  $X$  периферически бикомпактно, т. е. имеет периферически-бикомпактную базу. Наконец, пусть  $bX$  — бикомпактное расширение с нульмерно лежащим в  $bX$  наростом  $N$ . Возьмем базу пространства  $bX$ , границы элементов которой имеют пустое пересечение с  $N$ . Эта база (которую можем предположить полной) высекает из  $X$  периферически-бикомпактную базу  $\mathfrak{B}$ , определяя в которой элементарное подчинение и продолжая его на всё  $X$ , получим в качестве пространства  $\nu X$  именно данное  $bX$ . Итак, имеет место следующее усиление теоремы Складенко:

**Теорема 2.** Для того чтобы пространство  $X$  имело бикомпактное расширение с нульмерно лежащим в нем наростом, необходимо и достаточно, чтобы  $X$  было периферически-бикомпактным. Тогда каждое такое бикомпактное расширение можно получить посредством продолжения на всё  $X$  элементарного подчинения, определенного в некоторой полной периферически-бикомпактной базе пространства  $X$ .

7. Пространство  $X$  нульмерно в смысле  $\text{Ind } X = 0$ , если в нем существует большая база, состоящая из открыто-замкнутых множеств. Множество  $N$  естественно назвать сильно нульмерно лежащим в бикомпакте  $B$ , если в  $B$  существует такая база  $\mathfrak{B}^* = \{\Gamma\}$ , что  $N \cap \text{гр } \Gamma = \Lambda$  для всех  $\Gamma \in \mathfrak{B}^*$  и множества  $N \cap \Gamma$  образуют большую базу в  $N$ . Очевидно, если множество сильно нульмерно лежит в каком-нибудь бикомпакте, то  $\text{Ind } N = 0$ . Частичным обращением этого является:

**Теорема 3.** Если  $\text{Ind } X = 0$ , то  $X$  сильно нульмерно лежит во всяком своем бикомпактном расширении.

В самом деле, если  $\text{Ind } X = 0$ , то в нем имеется большая база  $\mathfrak{B} = \{H\}$ , состоящая из открыто-замкнутых множеств, и эта база может быть предположена полной. Произвольное бикompактное расширение  $\nu X$  может быть получено на основе подчинения, определенного лишь в  $\mathfrak{B}$ . Соответствующие множества  $O_H$  образуют базу в  $\nu X$ , высекающую из  $X$  базу  $\mathfrak{B}$ , причем

$$X \cap \text{гр}_{\nu X} O_H = \text{гр}_X (X \cap O_H) = \text{гр}_X H = \Lambda,$$

что и требовалось доказать.

Таким образом, свойство сильно нульмерного расположения пространства в каком-либо его бикompактном расширении является топологически инвариантным и эквивалентным его нульмерности в смысле  $\text{Ind } X = 0$ .

Кафедра высшей геометрии и топологии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. С. Александров, Матем. сборн., **5** (47), 403 (1939). <sup>2</sup> С. В. Фомин, Ann. Math., **44**, 471 (1943). <sup>3</sup> Н. Freudenthal, Ann. Math., **43**, 261 (1942).  
<sup>4</sup> Н. Freudenthal, Nederl. Akad. Wetensch. Proc., Ser. A, 54-Ind. Math., **13**, 184 (1951).  
<sup>5</sup> Ю. М. Смирнов, Матем. сборн., **31**, 543 (1952). <sup>6</sup> Н. А. Шанин, ДАН, **38**, 7 (1943). <sup>7</sup> Е. Скляр енко, ДАН, **120**, № 6 (1958).



В. С. ВИНОГРАДОВ

# О НЕКОТОРЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧАХ ДЛЯ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПЕРВОГО ПОРЯДКА НА ПЛОСКОСТИ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 6 III 1958)

Квазилинейную систему

$$\begin{aligned} & a_{11}(x, y, u, v)u_x + a_{12}(x, y, u, v)u_y + \\ & + b_{11}(x, y, u, v)v_x + b_{12}(x, y, u, v)v_y + d_1(x, y, u, v) = 0, \\ & a_{21}(x, y, u, v)u_x + a_{22}(x, y, u, v)u_y + \\ & + b_{21}(x, y, u, v)v_x + b_{22}(x, y, u, v)v_y + d_2(x, y, u, v) = 0 \end{aligned}$$

мы будем записывать в более удобной для нас комплексной форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial \bar{z}} + \mu_1(z, w) \frac{\partial w}{\partial z} + \mu_2(z, w) \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} + d(z, w) &= 0, \\ z = x + iy, \quad w = u + iv, \\ \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — некоторые рациональные функции от  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ;  $d(z, w)$  — рациональная функция от  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $d_i$ .

Коэффициенты нашей системы определены, когда  $z$  принадлежит некоторой односвязной области  $G$ , граница которой  $\Gamma$  имеет непрерывную кривизну, и при любых  $w$  из комплексной плоскости  $E$ .

Будем предполагать, что система (1) эллиптична равномерно относительно всех  $w$ ; это условие в наших обозначениях запишется в виде

$$|\mu_1(z, w)| + |\mu_2(z, w)| \leq \mu_0 < 1. \quad (2)$$

Относительно коэффициентов сделаем следующие предположения:

1.  $\mu_i(z, w)$  как функции от  $z$  при фиксированном  $w$  измеримы, а относительно  $w$  удовлетворяют условию Липшица

$$|\mu_i(z, w_1) - \mu_i(z, w_2)| \leq K |w_1 - w_2|. \quad (3)$$

2.  $d(z, w)$  как функция от  $z$  при фиксированном  $w$  принадлежит к  $L_p(G)$ , а относительно  $w$  удовлетворяет условию

$$d(z, w) = d_0(z, w) + d_1(z, w)\bar{w} + d_2(z, w)\bar{\bar{w}}, \quad (4)$$

где  $\|d_i(z, w)\|_{L_p} < K_1$  равномерно по  $w$  и  $d_i(z, w)$  непрерывны по  $w$  при фиксированном  $z$  ( $i = 0, 1, 2$ ),  $p > 2$ .

Краевую задачу

$$\alpha u + \beta v|_{\Gamma} = 0, \quad (5)$$

где  $\alpha(t)$ ,  $\beta(t)$  непрерывны по Гёльдеру и  $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ , для системы (1) можно всегда свести к случаю, когда область  $G$  есть круг  $|z| \leq 1$ , а краевое условие записывается в виде <sup>(1)</sup>

$$\operatorname{Re} \{z^{-n} \omega(z)\}|_{\Gamma} = 0,$$

где  $n$  есть индекс задачи; он равен изменению  $\arg \{\alpha(t) + i\beta(t)\}$  при однократном обходе точкой  $t$  контура  $\Gamma$  против часовой стрелки <sup>(2)</sup>.

Мы будем рассматривать задачу (1)–(5) в следующих постановках.

Случай неотрицательного индекса  $n \geq 0$ .

Задача 1. Найти функцию  $\omega(z) \in W_p^{(1)}(G)$ ,  $p > 2$ , которая удовлетворяет уравнению (1) и краевым условиям

$$\operatorname{Re} \{z^{-n} \omega(z)\}|_{\Gamma} = 0, \quad \int_{\Gamma} z^{-k} \omega(z) ds = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, 2n). \quad (6)$$

Случай отрицательного индекса  $n < 0$ .

Задача 2. Найти функцию  $\omega(z) \in W_p^{(1)}(G)$ ,  $p > 2$ , которая удовлетворяет уравнению (1), и  $2|n| - 1$  вещественных констант  $\lambda_0, \lambda_{\pm 1}, \dots, \lambda_{\pm |n| - 1}$  таких, чтобы на границе выполнялось условие

$$\operatorname{Re} \{z^{-n} \omega(z)\}|_{\Gamma} = \operatorname{Re} \left\{ \lambda_0 + \sum_{k=1}^{|n|-1} (\lambda_k + i\lambda_{-k}) z^k \right\} \Big|_{\Gamma}. \quad (7)$$

Аналогично тому, как это делалось для линейных систем в <sup>(1, 3)</sup>, наши задачи сводятся к эквивалентному нелинейному сингулярному интегральному уравнению.

$$\rho + \mu_1(z, T_n \rho) S_n \rho + \mu_2(z, T_n \rho) \bar{S}_n \rho + d(z, T_n \rho) = 0, \quad (8)$$

где

$$T_n \rho = -\frac{1}{\pi} \iint_G \left[ \frac{\rho(\zeta)}{\zeta - z} + \frac{z^{2n+1} \bar{\rho}(\bar{\zeta})}{1 - z\bar{\zeta}} \right] dT_{\zeta} \quad \text{для } n \geq 0; \quad (9)$$

$$T_n \rho = -\frac{1}{\pi} \iint_G \left[ \frac{\rho(\zeta)}{\zeta - z} + \frac{\bar{\zeta}^{2|n|-1} \bar{\rho}(\bar{\zeta})}{1 - z\bar{\zeta}} \right] dT_{\zeta} \quad \text{для } n < 0;$$

$$S_n \rho = \frac{\partial}{\partial z} T_n \rho.$$

Пусть  $\omega$  — произвольная функция из  $L_p(G)$ ; рассмотрим линейное уравнение

$$\begin{aligned} &\rho + \mu_1(z, T_n \omega) S_n \rho + \mu_2(z, T_n \omega) \bar{S}_n \rho + \\ &+ d_1(z, T_n \omega) T_n \rho + d_2(z, T_n \omega) \bar{T}_n \rho + d_0(z, T_n \omega) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Решение этого уравнения существует и единственно, обозначим его через  $\rho = M\omega$  <sup>(1)</sup>.  $M\omega$  является нелинейным оператором.

Лемма 1. Оператор  $M\omega$  отображает все пространство  $L_p(G)$  внутрь некоторой сферы конечного радиуса, последний зависит только от  $\mu_0, K_1$ .

Доказательство. Ввиду равномерных относительно  $\omega$  условий (2), (4) лемма является следствием теоремы 1 работы <sup>(3)</sup>.

Лемма 2. Оператор  $M\omega$  переводит слабо сходящуюся последовательность в слабо сходящуюся, т. е. оператор  $M\omega$  слабо непрерывен.

Доказательство. Пусть  $\omega_m$  сходится слабо к  $\omega_0$ . Тогда  $\rho_m = M\omega$



есть решение уравнения (10) при  $\omega = \omega_m$ . Ввиду слабой сходимости  $\omega_m$   $\|\omega_m\|_{L_p} \leq K_0$ . Но  $T_n \omega_m$  сходится к  $T_n \omega_0$  равномерно в  $G$  ввиду полной непрерывности оператора вложения  $W_p^{(1)}(G)$ ,  $p > 2$ , в  $C(D)$ .

В силу леммы 1 и свойств операторов  $T_n \rho$  и  $S_n \rho$   $\|\rho_m\|_{L_p}$ ,  $\|S_n \rho_m\|_{L_p}$ ,  $\|T_n \rho_m\|$  ограничены в совокупности.

Разность  $(\rho_m - \rho_0)$  удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} & (\rho_m - \rho_0) + \mu_1(z, T_n \omega_0) S_n(\rho_m - \rho_0) + \mu_2(z, T_n \omega_0) \bar{S}_n(\rho_m - \rho_0) + \\ & + d_1(z, T_n \omega_0) T_n(\rho_m - \rho_0) + d_2(z, T_n \omega_0) \bar{T}_n(\rho_m - \rho_0) = \\ & = [\mu_1(z, T_n \omega_0) - \mu_1(z, T_n \omega_m)] S_n \rho_m + [\mu_2(z, T_n \omega_0) - \\ & - \mu_2(z, T_n \omega_m)] \bar{S}_n \rho_m + [d_1(z, T_n \omega_0) - d_1(z, T_n \omega_m)] T_n \rho_m + \\ & + [d_2(z, T_n \omega_0) - d_2(z, T_n \omega_m)] \bar{T}_n \rho_m + [d_0(z, T_n \omega_0) - d_0(z, T_n \omega_m)]. \quad (11) \end{aligned}$$

Ввиду (3), (4) и сказанного выше правая часть уравнения (11) сходится слабо к нулю, но обратный оператор уравнения линейный, ограниченный и его норма не зависит от  $m$ . Поэтому  $(\rho_m - \rho_0) \rightarrow 0$  слабо в  $L_p(G)$ .

Замечание. Можно доказать, что  $M\omega_m$  сходится сильно в  $L_p(G)$  к  $M\omega_0$ .

Теорема 1. Существует по крайней мере одно решение задачи 1 (задачи 2).

Доказательство. Для разрешимости задачи 1 (задачи 2) достаточно, чтобы оператор  $M\omega$  имел неподвижную точку. В силу лемм 1 и 2, применяя к оператору  $M\omega$  принцип Шаудера (4) для слабо непрерывных отображений функциональных пространств (сфера в  $L_p(G)$  слабо компактна), мы получим существование решения для уравнения (9) и, следовательно, уравнения (8) и наших задач.

Теорема 2. Решение задачи 1 (задачи 2) единственно.

Доказательство. Допустим, что существуют два решения  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  задачи 1 (задачи 2), тогда уравнение (8) имеет два решения. Поэтому разность  $\rho_2 - \rho_1$ , в силу условий (3), (4), удовлетворяет линейному однородному уравнению

$$\begin{aligned} & (\rho_2 - \rho_1) + \mu_1(z, T_n \rho_2) S_n(\rho_2 - \rho_1) + \mu_2(z, T_n \rho_2) \bar{S}_n(\rho_2 - \rho_1) + \\ & + \left\{ \frac{d(z, T_n \rho_2) - d(z, T_n \rho_1)}{T_n \rho_2 - T_n \rho_1} + \frac{\mu_1(z, T_n \rho_2) - \mu_1(z, T_n \rho_1)}{T_n \rho_2 - T_n \rho_1} S_n \rho_1 + \right. \\ & \left. + \frac{\mu_2(z, T_n \rho_2) - \mu_2(z, T_n \rho_1)}{T_n \rho_2 - T_n \rho_1} \bar{S}_n \rho_1 \right\} T_n(\rho_2 - \rho_1) = 0. \end{aligned}$$

В силу теоремы единственности для нашего уравнения (1)  $\rho_2 - \rho_1 = 0$ . Для случая, когда  $\mu_2(z, \omega) = 0$ , эту задачу рассматривал Ниче (5).

В заключение выражаю благодарность И. Н. Векуа, под руководством которого выполнена данная работа.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
3 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Виноградов, ДАН, 118, № 6 (1958). <sup>2</sup> И. Н. Векуа, Матем. сб., 31 (73), № 2 (1952). <sup>3</sup> В. С. Виноградов, ДАН, 121, № 3 (1958). <sup>4</sup> I. Schauder, Math. Zs., 26, 417 (1927). <sup>5</sup> I. Nitsche, Math. Nachr., 14, 3 (1955).

Н. В. ЕФИМОВ и С. Б. СТЕЧКИН

## ЧЕБЫШЕВСКИЕ МНОЖЕСТВА В БАНАХОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 5 IV 1958)

п<sup>о</sup> 1. Множество  $M$ , лежащее в метрическом пространстве  $R$ , мы называем чебышевским, если для любой точки  $x \in R$  существует единственная точка  $y \in M$  такая, что расстояние  $\rho(x, y) = \rho(x, M)$  (в связи с этим см. (1)).

В этой заметке устанавливается выпуклость компактных чебышевских множеств в банаховых пространствах при некоторых ограничениях на единичную сферу, именно, в пространствах с гладкой единичной сферой, имеющей равномерно малый перекосяк (см. п<sup>о</sup> 6). В частности, тем самым устанавливается выпуклость компактных чебышевских множеств в пространстве Гильберта.

п<sup>о</sup> 2. Далее через  $X$  обозначается действительное банахово пространство, через  $E_a(p)$  — открытый шар радиуса  $a$  с центром  $p \in X$ , через  $O_a(p)$  — дополнение  $E_a(p)$  в  $X$ .

Пусть дано множество  $M \subset X$  и плоскость  $L \subset X$ . Обозначим через  $(L, M, a)$  пересечение  $L$  и всех  $O_a(p)$ ,  $p \in L$ , содержащих  $M$ . Тогда:

- 1)  $(L, M, a)$  замкнуто (как пересечение замкнутых множеств).
- 2) Если  $M \subseteq M'$ , то  $(L, M, a) \subseteq (L, M', a)$ .
- 3) Если  $a_1 < a_2$ , то  $(L, M, a_1) \subseteq (L, M, a_2)$ .

Свойство 2) сразу следует из определения. Также непосредственно усматривается 3); в самом деле, если  $x \in L$  не принадлежит  $(L, M, a_2)$ , т. е. находится внутри некоторого шара  $E_{a_2}(p_2)$ ,  $p_2 \in L$ , не содержащего  $M$ , то  $x$  находится внутри шара  $E_{a_1}(p_1)$ ,  $p_1 \in L$ , который содержится в шаре  $E_{a_2}(p_2)$ . Таким образом, дополнение  $(L, M, a_1)$  в  $L$  включает дополнение  $(L, M, a_2)$ , следовательно  $(L, M, a_1) \subseteq (L, M, a_2)$ .

п<sup>о</sup> 3. В том случае, когда  $L \equiv X$ , мы будем обозначать  $(L, M, a)$  через  $(M, a)$  и называть это множество  $a$ -оболочкой множества  $M$ . С другой стороны, при  $L \neq X$  мы будем часто рассматривать множества внутри  $L$ , отвлекаясь от  $X$ ; в таких случаях мы будем называть  $L$  пространством, считая, что некоторая точка  $L$  принята в качестве начальной.

Имеют место следующие свойства  $a$ -оболочек:

- 4)  $M \subseteq (M, a)$  при любом  $a$ .
- 5)  $(L, M, a_0)$  совпадает со своей  $a$ -оболочкой в пространстве  $L$  при любом  $a \leq a_0$  (доказывается аналогично 3) с учетом 4)).
- 6) Замыкание теоретикомножественной суммы всех  $(L, M, a)$ ,  $0 < a < \infty$ , совпадает со своей  $a$ -оболочкой в пространстве  $L$  при любом  $a$  (доказывается аналогично 5)).

п<sup>о</sup> 4. Рассмотрим  $n$ -мерное банахово пространство  $X_n$  с гладкой единичной сферой, т. е. имеющее в каждой точке единичной сферы единственную опорную гиперплоскость.

Лемма 1. Пусть  $K$  — множество вершин полномерного симплекса  $S \subset X_n$ ; тогда замыкание теоретикомножественной суммы всех  $a$ -оболочек  $K$  есть симплекс  $S$ .

Лемма 2. Пусть  $M \subset X_n$ ; если  $M \equiv (M, a)$  при любом  $a$ , то  $M$  либо выпукло, либо вырождено (т. е. лежит в некоторой гиперплоскости).



Лемма 2 следует из леммы 1.

п° 5. Здесь мы снова рассматриваем бесконечномерное банахово пространство  $X$ . Мы называем замкнутый шар  $\bar{E}$  опорным к некоторому множеству  $Q$  в точках его подмножества  $Q_1$ , если внутри  $\bar{E}$  нет точек  $Q$ , а  $Q_1$  лежит на границе  $\bar{E}$ .

Лемма 3. Если  $M \subset X$  компактно, то для любой граничной точки  $y_0$  множества  $(L, M, a)$ , как множества пространства  $L$ , найдется замкнутый шар  $\bar{E}_a(p)$ ,  $p \in L$ , опорный к  $(L, M, a)$  в точке  $y_0$  и также опорный к  $M$ .

Лемма 4 (о снятии шара). Пусть  $M \subset X$  — компактное множество;  $\bar{E}$  — замкнутый шар, опорный к  $M$  в единственной точке  $x_0$ ;  $e$  — вектор, идущий из  $x_0$  во внутреннюю область шара  $\bar{E}$ . Тогда существует  $\lambda_0 > 0$  такое, что шар

$$\bar{E}' = \bar{E} + \lambda e$$

не пересекает  $M$  при всех  $\lambda$ ,  $0 < \lambda \leq \lambda_0$ .

Лемма 5. Пусть шар  $\bar{E}$  является гладким;  $A$  — опорная гиперплоскость к  $\bar{E}$  в его произвольной граничной точке  $x$ ;  $e$  — вектор, который, будучи приложен к  $x$ , идет в то (открытое) подпространство  $X$  относительно  $A$ , где находится шар  $\bar{E}$ . Тогда  $e$  идет во внутреннюю область шара  $\bar{E}$ .

Доказательство. Допустим, что ни одна точка отрезка  $z = x + te$ ,  $0 \leq t \leq t_0$ , не является внутренней точкой  $\bar{E}$ . Обозначим через  $W$  выпуклую оболочку этого отрезка и  $\bar{E}$ . Замкнутое множество  $W$  является выпуклым телом,  $z = x + te$ ,  $0 < t < t_0$ , — его граничная точка. По теореме Мазура <sup>(2)</sup> в точке  $z$  существует опорная к  $W$  гиперплоскость  $B$ . Эта гиперплоскость содержит весь отрезок  $z = x + te$ ,  $0 \leq t \leq t_0$ , и, следовательно, является опорной гиперплоскостью к шару  $\bar{E}$  в точке  $x_0$ . Кроме того, по построению,  $B$  не совпадает с  $A$ . Мы пришли к противоречию с определением гладкости шара  $\bar{E}$ . Отсюда вытекает, что существует точка  $z_1 = x + t_1 e$ ,  $0 < t_1 \leq t_0$ , внутренняя для  $\bar{E}$ ; следовательно, весь отрезок  $z = x + te$ ,  $0 < t \leq t_1$ , состоит из внутренних точек  $\bar{E}$ . Лемма доказана.

п° 6. Пусть  $X$  — строго выпуклое банахово пространство;  $S$  — его единичная сфера;  $L_n$  —  $n$ -мерное подпространство;  $x \in S$  — произвольная точка, отстоящая от  $L_n$  на расстояние  $\leq \varepsilon < 1$ ;  $\Lambda_{n-1}$  —  $(n-1)$ -мерная плоскость, касательная к  $S$  в точке  $x$  и параллельная  $L_n$ . Рассмотрим пересечение  $S$  и  $L_n$ ; вследствие строгой выпуклости  $X$  найдутся точно две точки  $y_1, y_2 \in L_n$ , в которых  $(n-1)$ -мерная касательная плоскость к  $S$  параллельна  $\Lambda_{n-1}$ ; обозначим через  $y$  ближайшую из них к точке  $x$ ; через  $\rho(x, y)$  — расстояние между  $x$  и  $y$ . Мы будем говорить, что  $X$  является пространством с равномерно малым перекосом, если существует число  $k(k > 1)$  такое, что

$$\rho(x, y) \leq f(\varepsilon), \quad f(\varepsilon) = k\varepsilon,$$

для всех  $x \in S$ .

Пространство с равномерно малым перекосом обладает следующим свойством, которым мы и будем пользоваться в дальнейшем: если  $L_n$  —  $n$ -мерная плоскость, проходящая через центр  $p$  сферы  $S_a(p)$ , а все остальные обозначения сохраняют аналогичный смысл, то  $\rho(x, y) \leq f(\varepsilon)$  для всех  $a$  и  $x \in S_a(p)$ .

Замечание. Можно показать, что не всякое равномерно выпуклое пространство является пространством с равномерно малым перекосом; однако гильбертово пространство относится к этому типу (для него  $\rho(x, y) \leq \varepsilon \sqrt{2}$ ).

п<sup>о</sup> 7. Пусть  $M$  — чебышевский компакт в пространстве с равномерно малым перекосом и гладкой единичной сферой. По любому  $\varepsilon > 0$  найдем какую-нибудь  $\varepsilon$ -сеть множества  $M$ , построим наименьшую конечномерную плоскость  $L_\varepsilon$ , проходящую через все точки этой  $\varepsilon$ -сети, и построим множество  $(L_\varepsilon, M, a)$ .

Лемма 6. Для любого  $a > 0$  каждая точка множества  $(L_\varepsilon, M, a)$  отстоит от  $M$  на расстояние  $\leq f(\varepsilon)$ .

Доказательство. Из определения множества  $(L_\varepsilon, M, a)$  следует, что оно ограничено и, следовательно, имеет граничные точки в  $L_\varepsilon$ . Рассмотрим какую-нибудь его граничную точку  $y_0$ . Согласно лемме 3 существует замкнутый шар  $\bar{E}_a(p)$ , опорный к множеству  $(L_\varepsilon, M, a)$  в точке  $y_0$  и одновременно опорный к  $M$ . Так как  $M$  — чебышевское множество, то  $\bar{E}_a(p)$  пересекается с  $M$  в единственной точке  $x_0$ . Докажем, что  $\rho(x_0, y_0) \leq f(\varepsilon)$ . Обозначим через  $A$  и  $B$  гиперплоскости в  $X$ , опорные к  $\bar{E}_a(p)$  соответственно в точках  $x_0$  и  $y_0$ . Если  $\rho(x_0, y_0) > f(\varepsilon)$ , то пересечения  $A$  и  $B$  с  $L_\varepsilon$  не параллельны. Поэтому найдется вектор  $e$ , который принадлежит  $L_\varepsilon$  и удовлетворяет следующим двум условиям: 1) будучи приложен к какой-нибудь точке гиперплоскости  $A$ , он направлен в то открытое полупространство  $X$  относительно  $A$ , где находится шар  $\bar{E}_a(p)$ ; 2) будучи приложен к какой-нибудь точке гиперплоскости  $B$ , он направлен в то открытое полупространство  $X$  относительно  $B$ , где не лежит шар  $\bar{E}_a(p)$ . Вследствие леммы 5 и первого из этих двух условий вектор  $e$  с точкой приложения  $x_0$  направлен во внутреннюю область шара  $\bar{E}_a(p)$ . На основании леммы 4 существует число  $\lambda_0 > 0$  такое, что шар

$$\bar{E}'_a(p') = \bar{E}_a(p) + \lambda e, \quad 0 < \lambda \leq \lambda_0,$$

не пересекает  $M$ , причем имеет центр  $p'$  в плоскости  $L_\varepsilon$ . Вследствие второго условия определения вектора  $e$  точка  $y_0$  при достаточно малом  $\lambda$  будет находиться внутри шара  $\bar{E}'_a(p')$ , т. е. будет внешней точкой множества  $(L_\varepsilon, M, a)$  в пространстве  $L_\varepsilon$ .

Мы получили противоречие с условием, что  $y_0$  — граничная точка  $(L_\varepsilon, M, a)$ . Тем самым неравенство  $\rho(y_0, x_0) \leq f(\varepsilon)$  доказано от противного. Следовательно,  $\rho(y_0, M) \leq f(\varepsilon)$ .

Теперь мы докажем, что каждая внутренняя точка множества  $(L_\varepsilon, M, a)$  в пространстве  $L_\varepsilon$  отстоит от  $M$  также на расстояние  $\leq f(\varepsilon)$ .

Допустим, что внутри  $(L_\varepsilon, M, a)$  в пространстве  $L_\varepsilon$  есть точка  $y$ , для которой  $\rho(y, M) > f(\varepsilon)$ . Так как множество  $(L_\varepsilon, M, a)$  компактно, то непрерывная функция  $\rho(y, M)$  имеет на нем максимум  $m = \rho(q, M) > f(\varepsilon)$ ,  $q \in L_\varepsilon$ . Точка  $q$  лежит внутри  $(L_\varepsilon, M, a)$ , так как, согласно доказанному, на границе имеем  $\rho(x, M) \leq f(\varepsilon)$ . Рассмотрим в  $X$  шар  $\bar{E}_m(q)$ . Этот шар имеет с  $M$  пересечение в единственной точке  $x_0$ . Так как  $\varepsilon \leq f(\varepsilon) < m$ , то опорная гиперплоскость  $C$  шара  $\bar{E}_m(q)$  в точке  $x_0$  не параллельна  $L_\varepsilon$ . Поэтому существует вектор  $e \in L_\varepsilon$ , который, будучи приложен к точке  $x_0$ , направлен в ту половину пространства  $X$  относительно гиперплоскости  $C$ , где находится шар  $\bar{E}_m(q)$ , т. е. во внутреннюю область этого шара. Снова, применяя лемму 4, найдем, что существует  $\lambda_0 > 0$  такое, что шар

$$\bar{E}_m(q_1) = \bar{E}_m(q) + \lambda e, \quad 0 < \lambda \leq \lambda_0,$$

не имеет общих точек с  $M$ . При достаточно малом  $\lambda$  точка  $q_1$  будет внутри  $(L_\varepsilon, M, a)$  в пространстве  $L_\varepsilon$ , причем  $\rho(q_1, M) > m$ .

Мы пришли к противоречию с определением числа  $m$ . Тем самым доказано, что для любой точки  $y \in (L_\varepsilon, M, a)$  имеет место соотношение  $\rho(y, M) \leq f(\varepsilon)$ , т. е. доказана лемма.



**Теорема.** Чебышевский компакт в банаховом пространстве с равномерным малым перекосом и гладкой единичной сферой является выпуклым множеством.

**Доказательство.** Пусть  $G_\varepsilon$  — замыкание теоретикомножественной суммы всех  $(L_\varepsilon, M, a)$ ,  $0 < a < \infty$ . Согласно п<sup>о</sup> 4

$$G_\varepsilon = (G_\varepsilon, a) \text{ в } L_\varepsilon.$$

По построению  $L_\varepsilon$ , множество  $G_\varepsilon$  не вырождено в пространстве  $L_\varepsilon$ . Отсюда, вследствие леммы 2,  $G_\varepsilon$  выпукло. По лемме 6 расстояние от любой точки  $y \in G_\varepsilon$  до множества  $M$  удовлетворяет неравенству

$$\rho(y, M) \leq f(\varepsilon).$$

По определению функции  $f(\varepsilon)$ , имеем  $f(\varepsilon) \rightarrow 0$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

Таким образом, компактное множество  $M$  сколь угодно хорошо аппроксимируется выпуклыми множествами. Отсюда следует, что  $M$  выпукло. Теорема доказана.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
4 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. В. Ефимов, С. Б. Стечкин, ДАН, 118, № 1, 17 (1958). <sup>2</sup> S. Mazur, Stud. Math., 4, 70 (1933).

Д. П. ЖЕЛОБЕНКО

# ОПИСАНИЕ НЕКОТОРОГО КЛАССА ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 1 IV 1958)

Неприводимые линейные представления группы Лоренца полностью описаны в (1). Однако, поскольку группа Лоренца некомпактна, у нее существуют представления, не разлагающиеся на неприводимые. Поэтому возникает задача описания всех (с точностью до эквивалентности) линейных представлений, например всех ограниченных представлений в банаховых пространствах. В настоящей заметке приводится частичное решение этой задачи, именно, описывается некоторый, весьма широкий, класс представлений, называемый ниже классом  $K_0$ . При изложении используются обозначения и результаты работы (1).

Ниже будут иметься в виду представления  $a \rightarrow T_a$  группы  $\mathcal{U}$  в рефлексивных банаховых пространствах, удовлетворяющие условиям: 1) операторы  $T_a$  ограничены при любом фиксированном  $a$ ; 2)  $(T_a \xi, \varphi)$  непрерывно по  $a$  для всех  $\xi \in R$ ,  $\varphi \in R'$ .

1. Каноническая модель. Пусть  $R_0$  — комплексное рефлексивное банахово пространство и  $\varepsilon \rightarrow A_\varepsilon$  — некоторое представление подгруппы  $E$ , заданное в  $R_0$  (т. е. однопараметрическая группа операторов в этом пространстве). Далее, пусть  $m$  — целое число. По этим данным (т. е. по  $R_0$ ,  $A_\varepsilon$  и  $m$ ) определим представление группы  $\mathcal{U}$  следующим образом.

Пространством представления является  $R = L_m[R_0]$  — совокупность всех измеримых вектор-функций  $f(u)$ ,  $u \in \mathcal{U}$ , со значениями из  $R_0$ , удовлетворяющих условиям

$$f(\gamma u) = e^{im\omega} f(u) \quad \text{при } \gamma = \begin{pmatrix} e^{-i\omega} & 0 \\ 0 & e^{i\omega} \end{pmatrix}; \quad \int |f(u)|^2 du < \infty.$$

Операции в  $L_m[R_0]$  определены обычным образом; норма  $\|f\| = \left( \int |f(u)|^2 du \right)^{1/2}$ . Пространством, сопряженным к  $L_m[R_0]$ , является  $L_m[R'_0]$ .

Определим в  $L_m[R_0]$  представление  $a \rightarrow T_a$  группы  $\mathcal{U}$  следующим образом:

$$T_a f(u) = \varepsilon'^{-2}_{22} A_{\varepsilon'} f(u\bar{a}) \quad \text{при } ua = \varepsilon' \zeta (u\bar{a}), \quad \varepsilon' \in E, \quad \zeta \in Z, \quad u\bar{a} \in \mathcal{U}. \quad (1)$$

Наимизшим весом  $k_0$  (наименьшим из весов  $k$ , для которых  $\mathfrak{M}_f^k \neq (0)$ ), является  $k_0 = |m|/2$ . В сопряженном представлении роль  $A_\varepsilon$  играет оператор  $\hat{A}_\varepsilon = A_{\varepsilon^{-1}}$  (штрих означает сопряженный оператор).

Все представления  $S_{m,p}$ , описанные в (1), содержатся в этой модели (когда  $R_0$  одномерно и  $A_\varepsilon = \varepsilon^2_{22} \alpha(\varepsilon) = \varepsilon^{i\rho}_{22}$ ).

2. Структура группового кольца. Сформулируем предварительный результат, на основании которого будет выделен изучаемый класс представлений.



Известный аналог формулы Планшереля <sup>(2)</sup> производит отображение пространства  $L_2(\mathfrak{M})$  на гильбертово пространство  $H$ , состоящее из бесконечных матриц\*

$$\lambda = \lambda(\chi) = \|\lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(\chi)\|, \quad \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ j_1, j_2}} \sum_m \int |\lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(m, \rho)|^2 (m^2 + \rho^2) d\rho < \infty,$$

со скалярным произведением

$$(\lambda, \mu) = \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ j_1, j_2}} \sum_m \int \lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(m, \rho) \overline{\mu_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(m, \rho)} (m^2 + \rho^2) d\rho.$$

Матричным индексом является  $\binom{k}{j}$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots, |j| \leq k$ ; элементы  $\lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(\chi)$  суть функции характера  $\chi = (m, \rho)$ ; они отличны от нуля только при  $|m|/2 \leq \min(k_1, k_2)$ .

Образ кольца  $X \subset L_2(\mathfrak{M})$  при этом отображении есть кольцо  $\Lambda = \{\lambda\}$  с обычным матричным умножением и эрмитовым сопряжением в качестве инволюции. Для конструкции представлений кольца  $\Lambda$  необходимо знать класс функций  $\lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(\chi)$  как функций характера  $\chi$ .

**Теорема 1.** Кольцо  $\Lambda$  состоит из всех матриц  $\lambda \in H$ , элементы  $\lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(\chi)$  которых удовлетворяют условиям:

1)  $\lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(\chi) = \lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(m, \rho)$  аналитически продолжимы на всю комплексную плоскость  $\rho = \rho_1 + i\rho_2$ , где являются целыми функциями интегрального порядка роста, равного единице\*\*;

$$2) \quad \kappa_{m\rho}^{k_1 k_2} \lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(m, \rho) = \kappa_{-m, -\rho}^{k_1 k_2} \lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(-m, -\rho); \quad (2)$$

$$\kappa_{m, il}^{k_1 k_2} \lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(m, il) = \kappa_{l, im}^{k_1 k_2} \lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(l, im),$$

$$3) \quad m, l = -k, -k+1, \dots, k, \quad k = \min(k_1, k_2); \quad (3a)$$

$$\lambda_{j_1 j_2}^{k_1 k_2}(m, il) = 0, \text{ если } \begin{cases} \text{либо } k_2 < |l/2| \leq k_1, & l > 0, \\ \text{либо } k_1 < |l/2| \leq k_2, & l < 0, \end{cases} \quad (3б)$$

где обозначено]

$$\kappa_{m\rho}^h = \prod_{\mu=|m|/2}^h \frac{2\mu + i\rho}{V4\mu^2 + \rho^2}.$$

Для элементов  $x \in X_j^h$  отлична от нуля только функция  $\lambda_{jj}^{hh}(m, \rho) = \lambda(m, \rho)$ , и условия (2), (3) в этом случае принимают вид

$$\lambda(m, \rho) = \lambda(-m, -\rho); \quad \lambda(m, il) = \lambda(l, im), \quad |m| \leq 2k, \quad |l| \leq 2k.$$

\* Имеются в виду ядра  $K(u_1, u_2; m, \rho)$  в базисе из функций  $f_j^h(u) = V2k+1 c_{vj}^h(u)$  при  $v = m/2$ .

\*\* Т. е.

$$\int_{-\infty-i\rho_2}^{\infty+i\rho_2} |P(\rho_1 + i\rho_2) \lambda(m, \rho_1 + i\rho_2)|^2 d\rho_1 \leq C_1 e^{C|\rho_2|},$$

где  $P(\rho)$  — произвольный полином от  $\rho$ , а константы  $C_1$  и  $C$  — свои для каждой функции  $\lambda$  и каждого полинома  $P$ .

Если представление  $\vartheta$  приводимо и в одном из инвариантных подпространств индуцировано представление  $\gamma$ , будем говорить, что  $\gamma$  содержится в  $\vartheta$ . Как известно <sup>(2)</sup>, представления  $S_{m,\rho}$  приводимы, если  $\rho^2 = -(|m| + 2n)^2$ ,  $n = 1, 2, \dots$

Соотношения (3) имеют следствием:

I. Приводимое представление  $S_{m,\rho}$  содержит только одно неприводимое представление: спинорное, если  $\operatorname{Im} \rho > 0$ , и бесконечномерное (именно  $S_{i\rho,im}$ ), если  $\operatorname{Im} \rho < 0$ .

Неприводимые (бесконечномерные) представления  $S_{m,l}$ ,  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $m = |l| + 1, |l| + 2, \dots$ , будем называть особыми.

Определение класса  $K_0$ . Представление группы  $\mathfrak{U}$  относится к классу  $K_0$ , если оно и его сопряженное не содержат ни особых, ни спинорных представлений.

3. Основной результат.

Теорема 2. Всякое представление класса  $K_0$  распадается в дискретную прямую сумму \* представлений, каждое из которых эквивалентно одному из представлений канонической модели, причем операторы  $A_\varepsilon$  и  $A'_\varepsilon$  в этой модели не имеют собственных значений  $\varepsilon_{22}^n$ , где  $n$  — целое число, одинаковой четности с  $m$ ,  $|n| \neq |m|$ .

Идея доказательства. Представление группы  $\mathfrak{U}$  называется нормальным (М. А. Наймарк), если линейная оболочка векторов вида  $\xi = T_x \eta$ , где  $\eta$  пробегает  $\mathfrak{M}_{k_0}^{h_0}$ , а  $x$  — все кольцо  $X$ , плотна в  $R$ , и аналогичное множество векторов плотно в  $R'$ . Все неприводимые представления нормальны.

М. А. Наймарком доказано предложение:

II (критерий эквивалентности). Два нормальных представления кольца  $X$  с одинаковым наименьшим весом  $k_0$  эквивалентны тогда и только тогда, когда эквивалентны представления кольца  $X_{k_0}^{h_0}$ , индуцированные в подпространствах  $\mathfrak{M}_{k_0}^{h_0}$ .

Таким образом, изучение представлений коммутативного кольца  $X_{k_0}^{h_0}$  приводит к описанию всех нормальных представлений.

III. Представления, заданные моделью (1), нормальны только в том случае, если операторы  $A_\varepsilon$  и  $A'_{\varepsilon^{-1}}$  не имеют собственных значений  $\varepsilon_{22}^r$ ,  $r = k_0 + 1, k_0 + 2, \dots$ . Нормальные представления, отвечающие парам  $(m, A_\varepsilon)$  и  $(-m, A'_{\varepsilon^{-1}})$ , эквивалентны.

IV. Если нормальное представление принадлежит классу  $K_0$ , то оно эквивалентно одному из представлений канонической модели.

(Доказательство аналогично указанному в <sup>(1)</sup> для неприводимых представлений.)

Для описания всех представлений класса  $K_0$  определим в кольце  $X$  двусторонний идеал  $\tilde{X}$  с помощью набора условий:

$$\lambda_x(m, -il) = 0, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad m = |l| + 1, |l| + 2, \dots$$

Каждому неприводимому представлению  $\gamma$  отвечает максимальный идеал — ядро гомоморфизма  $\gamma$ . Идеал  $\tilde{X}$  есть пересечение всех максимальных идеалов, отвечающих особым представлениям.

V. В случае представлений класса  $K_0$  линейная оболочка векторов  $\xi = T_x \eta$ , где  $x$  пробегает  $\tilde{X}$ , а  $\eta$  — все подпространства  $\mathfrak{M}_j^{h_j}$ , плотна в  $R$ , и аналогичное множество векторов плотно в  $R'$ .

Идеал  $\tilde{X}$  имеет более простое строение, чем кольцо  $X$ : в нем отсутствуют связи (3б) между функциями  $\lambda_{j_1 j_2}^{h_1 h_2}(m, \rho)$ . Он распадается в дискрет-

\* При надлежащем определении прямой суммы банаховых пространств (см. <sup>(2)</sup>, стр. 74).



ную прямую сумму идеалов  $\tilde{X}_m$ :

$$\tilde{X}_m = \{x: \lambda_x(m', \rho) = 0 \text{ при } |m'| \neq |m|\}.$$

Из этого факта следует однозначная разложимость векторов типа  $\xi = T_x \eta$ ,  $x \in \tilde{X}$ , на компоненты  $\xi_m = T_{x_m} \eta$ ,  $x_m \in \tilde{X}_m$ , и при учете предложения V отсюда вытекает:

VI. Всякое представление класса  $K_0$  распадается в дискретную прямую сумму нормальных представлений (также принадлежащих классу  $K_0$ ).

Этим завершается доказательство теоремы 2. Заметим, что можно построить единую модель для представлений класса  $K_0$ — без разбиения на нормальные.

Настоящая работа выполнена под руководством М. А. Наймарка, которым также предложены каноническая модель и доказательство критерия эквивалентности; автор приносит ему глубокую благодарность за постоянное внимание.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Наймарк, ДАН, 97, № 6, 969 (1954).    <sup>2</sup> М. А. Наймарк, Линейные представления группы Лоренца, 1958.

М. А. НАЙМАРК

О РАЗЛОЖЕНИИ НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОСНОВНОЙ СЕРИИ КОМПЛЕКСНОЙ УНИМОДУЛЯРНОЙ ГРУППЫ  $n$ -ГО ПОРЯДКА ПО ПРЕДСТАВЛЕНИЯМ КОМПЛЕКСНОЙ УНИМОДУЛЯРНОЙ ГРУППЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 2 IV 1958)

Пусть  $g \rightarrow T_g$  — непрерывное неприводимое унитарное представление топологической группы  $G$  и  $H$  — некоторая подгруппа группы  $G$ . Сужение представления  $g \rightarrow T_g$  на группу  $H$  есть унитарное представление  $h \rightarrow T_h$  группы  $H$ , вообще говоря, приводимое. Возникает задача разложения представления  $h \rightarrow T_h$  на неприводимые представления группы  $H$ .

Результаты предыдущей статьи автора <sup>(1)</sup> дают возможность решить эту задачу для того случая, когда  $G$  есть комплексная унимодулярная группа  $A_n$   $n$ -го порядка,  $g \rightarrow T_g$  — представление основной серии этой группы, а  $H$  — группа всех матриц  $g \in A_n$  таких, что  $g_{pq} = \delta_{pq}$  при  $p > 2$  или  $q > 2$  ( $\delta_{pq}$  — символ Кронекера), так что  $H$  изоморфна группе  $A_2$ .

Для простоты изложения мы ограничимся здесь случаем  $n = 3$ . В этом случае (см. <sup>(2)</sup>, п. 2, § 5) представления основной серии реализуются в гильбертовом пространстве  $L^2(Z_3)$  всех измеримых функций  $f(z) = f(z_{21}, z_{31}, z_{32})$  на группе  $Z_3$  — группе всех матриц

$$z = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ z_{21} & 1 & 0 \\ z_{31} & z_{32} & 1 \end{vmatrix}, \quad (1)$$

удовлетворяющих условию\*

$$\|f\|^2 = \int |f(z)|^2 dz = \int |f(z_{21}, z_{31}, z_{32})|^2 dz_{21} dz_{32} dz_{32} < \infty,$$

а операторы  $T_g$  представления задаются формулой

$$T_g f(z) = |g_2^1|^{m_1 + i\rho_1 - 2} (g_2^1)^{-m_1} |g_3^1|^{m_2 - m_1 + i(\rho_1 - \rho_2) - 2} (g_3^1)^{-m_2 + m_1} f(z\bar{g}), \quad (2)$$

где  $g_p^1$  — минор из последних  $p$  строк и столбцов матрицы  $g^1 = zg$ ;  $z\bar{g}$  — матрица  $z^1 \in Z_3$ , определенная соотношением  $zg = kz^1$ ;  $k_{pq} = 0$  при  $p > q$ ;  $m_1, m_2$  — целые;  $\rho_1, \rho_2$  — действительные числа, определяющие данное представление  $g \rightarrow T_g$  (параметры представления).

\* Как и в предыдущей статье <sup>(1)</sup>,  $\int \varphi(z_1, z_2, \dots, z_m) dz_1 \dots dz_m$ , где  $z_1, \dots, z_m$  — комплексные переменные, обозначает  $2m$ -кратный интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x_1 + iy_1, \dots, x_m + iy_m) dx_1 dy_1 \dots dx_m dy_m.$$



Если, в частности,  $g \in H$ , т. е.

$$g^1 = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & 0 \\ g_{21} & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix},$$

то, в силу (1),

$$g^1 z g = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & 0 \\ g_{11} z_{21} + g_{21} & g_{12} z_{21} + g_{22} & 0 \\ g_{11} z_{31} + g_{21} z_{32} & g_{12} z_{31} + g_{22} z_{32} & 1 \end{vmatrix}, \quad (3)$$

следовательно,  $g_2^1 = g_{12} z_{21} + g_{22}$ ,  $g_3^1 = 1$ . Кроме того, применяя к (3) формулу (5.22) § 5 в (2), получаем, что

$$z_{21}^1 = \frac{g_{11} z_{21} + g_{21}}{g_{12} z_{21} + g_{22}}, \quad z_{31}^1 = g_{11} z_{31} + g_{21} z_{32}, \quad z_{32}^1 = g_{12} z_{31} + g_{22} z_{32},$$

и подстановка в (2) показывает, что сужение данного представления на группу  $H$  задается формулой

$$\begin{aligned} T_g f(z_{21}, z_{31}, z_{32}) &= \\ &= |g_{12} z_{21} + g_{22}|^{m_1 + i\rho_1 - 2} (g_{12} z_{21} + g_{22})^{-m_1} \times \\ &\times f\left(\frac{g_{11} z_{21} + g_{21}}{g_{12} z_{21} + g_{22}}, g_{11} z_{31} + g_{21} z_{32}, g_{12} z_{31} + g_{22} z_{32}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Формула (4) означает, что представление  $g \rightarrow T_g$  группы  $H$  есть тензорное произведение неприводимого представления  $g \rightarrow T_g^{(1)}$  группы  $A_2$ , где

$$T_g^{(1)} f_1(z) = |g_{12} z + g_{22}|^{m_1 + i\rho_1 - 2} (g_{12} z + g_{22})^{-m_1} f_1\left(\frac{g_{11} z + g_{21}}{g_{12} z + g_{22}}\right),$$

и квазирегулярного представления (см. (3), стр. 421)  $g \rightarrow T_g^{(2)}$  этой группы:

$$T_g^{(2)} f_2(z_1, z_2) = f_2(g_{11} z_1 + g_{21} z_2, g_{12} z_1 + g_{22} z_2). \quad (5)$$

Поэтому мы получим разложение представления (4) на неприводимые представления, если сперва разложим на неприводимые представления  $g \rightarrow T_g^x$  квазирегулярное представление (5), а затем разложим на неприводимые представления тензорные произведения  $T_g^{(1)} \times T_g^x$ .

Чтобы получить первое разложение, положим

$$\zeta = \frac{z_{31}}{z_{32}}, \quad f(z_{21}, z_{31}, z_{32}) = f(z_{21}, \zeta, z_{32}) = |\varphi(z_{21}, \zeta, z_{32})| |z_{32}|^{-2}, \quad (6)$$

$$\psi(z_{21}, \zeta, \chi') = \int \varphi(z_{21}, \zeta, z_{32}) |z_{32}|^{-2} \overline{\chi'(z_{32})} dz_{32}, \quad (7)$$

где  $\chi'(z) = |z|^{m' + i\rho'_1} z^{-m'}$ . Соответствие  $f \rightarrow \psi$ , устанавливаемое формулами (6), (7), есть изометрическое отображение  $U$  пространства  $L^1(Z_3)$  на гильбертово пространство  $\mathfrak{H}_\psi$  всех измеримых функций  $\psi(z_{21}, \zeta, \chi')$ , удовлетворяющих условию

$$\|\psi\|^2 = \int |\psi(z_{21}, \zeta, \chi')|^2 dz_{21} d\zeta d\chi' < \infty;$$

при этом интеграл по  $d\chi'$  берется по всей группе характеров  $X$  мультипликативной группы комплексных чисел, а  $d\chi'$  обозначает  $\frac{1}{(2\pi)^2} d\rho'$ . Это отображение  $U$  переводит операторы  $T_g$  в операторы в пространстве  $\mathfrak{H}_\psi$ , которые мы снова обозначим через  $T_g$ .

Но при переходе от  $f$  к  $T_g f$  по формуле (4) функция  $\varphi(z_{21}, \zeta_1, z_{32})$  переходит в

$$\begin{aligned}
& |z_{32}|^2 |g_{12}z_{21} + g_{22}|^{m_1+i\rho_1-2} (g_{12}z_{21} + g_{22})^{-m_1} + \\
& + \varphi\left(\frac{g_{11}z_{21} + g_{21}}{g_{12}z_{21} + g_{22}}, \frac{g_{11}z_{31} + g_{21}z_{32}}{g_{12}z_{31} + g_{22}z_{32}}, g_{12}z_{31} + g_{22}z_{32}\right) |g_{12}z_{31} + g_{22}z_{32}|^{-2} = \\
& = |g_{12}z_{21} + g_{22}|^{m_1+i\rho_1-2} (g_{12}z_{21} + g_{22})^{-m_1} |g_{21}\zeta + g_{22}|^{-2} \times \\
& \times \varphi\left(\frac{g_{11}z_{21} + g_{21}}{g_{12}z_{21} + g_{22}}, \frac{g_{11}\zeta + g_{21}}{g_{12}\zeta + g_{22}}, (g_{12}\zeta + g_{22})z_{32}\right),
\end{aligned}$$

следовательно,  $\psi(z_{21}, \zeta, \chi')$  переходит в

$$\begin{aligned}
& |g_{12}z_{21} + g_{22}|^{m_1+i\rho_1-2} (g_{12}z_{21} + g_{22})^{-m_1} |g_{12}\zeta + g_{22}|^{-2} \times \\
& \times \int \varphi\left(\frac{g_{11}z_{21} + g_{21}}{g_{12}z_{21} + g_{22}}, \frac{g_{11}\zeta + g_{21}}{g_{12}\zeta + g_{22}}, (g_{12}\zeta + g_{22})z_{32}\right) |z_{32}|^{-2} \chi'(z_{32}) dz_{32} = \\
& = |g_{12}z_{21} + g_{22}|^{m_1+i\rho_1-2} (g_{12}z_{21} + g_{22})^{-m_1} |g_{12}\zeta + g_{22}|^{-2} \times \\
& \times \int \varphi\left(\frac{g_{11}z_{21} + g_{21}}{g_{12}z_{21} + g_{22}}, \frac{g_{11}\zeta + g_{21}}{g_{12}\zeta + g_{22}}, z_{32}\right) |z_{32}|^{-2} \chi'((g_{12}\zeta + g_{22})^{-1}z_{32}) dz_{32} = \\
& = |g_{12}z_{21} + g_{22}|^{m_1+i\rho_1-2} (g_{12}z_{21} + g_{22})^{-m_1} |g_{12}\zeta + g_{22}|^{m'+i\rho'-2} (g_{12}\zeta + g_{22})^{-m'} \times \\
& \times \psi\left(\frac{g_{11}z_{21} + g_{21}}{g_{12}z_{21} + g_{22}}, \frac{g_{11}\zeta + g_{21}}{g_{12}\zeta + g_{22}}, \chi'\right),
\end{aligned}$$

так что

$$\begin{aligned}
T_g \psi(z_{21}, \zeta, \chi') &= |g_{12}z_{21} + g_{22}|^{m_1+i\rho_1-2} (g_{12}z_{21} + g_{22})^{-m_1} |g_{12}\zeta + g_{22}|^{m'+i\rho'-2} \times \\
&\times (g_{12}\zeta + g_{22})^{-m'} \psi\left(\frac{g_{11}z_{21} + g_{21}}{g_{12}z_{21} + g_{22}}, \frac{g_{11}\zeta + g_{21}}{g_{12}\zeta + g_{22}}, \chi'\right). \quad (8)
\end{aligned}$$

Формула (8) означает, что представление  $g \rightarrow T_g$  в  $\mathfrak{H}_\psi$  есть континуальная сумма по  $\chi'$  тензорных произведений  $T_g^{(1)} \times T_g^{\chi'}$ , где

$$T_g^{\chi'} f(\zeta) = |g_{12}\zeta + g_{22}|^{m'+i\rho'-2} (g_{12}\zeta + g_{22})^{-m'} f\left(\frac{g_{11}\zeta + g_{21}}{g_{12}\zeta + g_{22}}\right).$$

Поэтому остается произвести разложение на неприводимые представления каждого из этих тензорных произведений по формулам статьи (1). Обозначим для этого через  $\mathfrak{X}$  совокупность всех пар  $(\chi, \chi') \in X \times X$ , для которых  $m_1 + m' + m$  — четное число, и положим для  $(\chi, \chi') \in \mathfrak{X}$

$$\begin{aligned}
F(z, \chi, \chi') &= F(z, m, \rho, m', \rho') = \int \psi(z_{21}, \zeta, \chi') |\zeta - z_{21}|^{-\frac{m+m_1+m'}{2} - i\frac{\rho+\rho_1+\rho'}{2}} \times \\
&\times (\zeta - z_{21})^{\frac{m+m_2+m'}{2}} |z - z_{21}|^{\frac{m-m_1+m'}{2} + i\frac{\rho-\rho_1+\rho'}{2} - 1} (z - z_{21})^{-\frac{m-m_1+m'}{2}} \times \\
&\times |\zeta - z|^{\frac{m+m_1-m'}{2} + i\frac{\rho+\rho_1-\rho'}{2} - 1} (\zeta - z)^{-\frac{m+m_1+m'}{2}} dz_{21} d\zeta; \quad (9)
\end{aligned}$$

соответствие  $\psi \rightarrow F$ , устанавливаемое формулой (9), есть изометрическое отображение пространства  $\mathfrak{H}_\psi$  на гильбертово пространство  $\mathfrak{H}_F$  всех измеримых функций  $F(z, \chi, \chi')$ ,  $(\chi, \chi') \in \mathfrak{X}$ , удовлетворяющих условиям:

$$1) \quad \|F\|^2 = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\mathfrak{X}} \int_{\mathfrak{X}} (m^2 + \rho^2) \left[ \int |F(z, \chi, \chi')|^2 dz \right] d\chi d\chi' < \infty;$$

2) преобразования Фурье

$$\tilde{F}(\omega, \chi, \chi') = (2\pi)^{-2} \int F(z, \chi, \chi') \exp(-i \operatorname{Re}(z\bar{\omega})) dz$$

функций  $F(z, \chi, \chi')$  для почти всех  $\omega, \chi, \chi', (\chi, \chi') \in \mathfrak{X}$ , удовлетворяют



$$\begin{aligned} \tilde{F}(\omega, \chi^{-1}, \chi') &= (-i)^{-m} 2^{-i\rho} \times \\ &\times \frac{\Gamma\left(\frac{m+m_1-m'}{2} + \frac{1}{2} - i \frac{\sigma+\sigma_1-\sigma'}{2}\right) \Gamma\left(-\frac{m-m_1+m'}{2} + \frac{1}{2} - i \frac{\sigma-\sigma_1+\sigma'}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+m_1+m'}{2} + \frac{1}{2} + i \frac{\sigma+\sigma_1-\sigma'}{2}\right) \Gamma\left(-\frac{m-m_1+m'}{2} + \frac{1}{2} + i \frac{\sigma-\sigma_1+\sigma'}{2}\right)} \times \\ &\times |\omega|^{-m+i\rho} \omega^m \tilde{F}(\omega, \chi, \chi'). \end{aligned}$$

При этом отображении представление  $g \rightarrow T_g$  переходит в представление в  $\mathfrak{H}_F$ , которое мы снова обозначим через  $g \rightarrow T_g$ ; из предыдущих рассуждений и результатов статьи <sup>(1)</sup> вытекает, что представление  $g \rightarrow T_g$  в пространстве  $\mathfrak{H}_F$  задается формулой

$$T_g F(z, \chi, \chi') = |g_{12}z + g_{22}|^{m+i\rho-2} (g_{12}z + g_{22})^{-m} F\left(\frac{g_{11}z + g_{21}}{g_{12}z + g_{22}}, \chi, \chi'\right),$$

т. е. это представление есть континуальная сумма представлений  $T_g^{(\chi)}$ . Следовательно, комбинируя формулы (6), (7) и (9), мы приходим к следующему результату:

**Теорема.** Для любой функции  $f \in L^2(Z_3)$  интеграл

$$\begin{aligned} F(z, \chi, \chi') &= \int f(z_{21}, z_{31}, z_{32}) |z_{31} - z_{32}z_{21}|^{-\frac{m+m_1+m'}{2}} i^{\frac{\rho+\rho_1+\rho'}{2}} - 1 \times \\ &\times (z_{31} - z_{32}z_{21})^{\frac{m+m_1+m'}{2}} |z - z_{21}|^{\frac{m-m_1+m'}{2} + i \frac{\rho-\rho_1+\rho'}{2}} - 1 (z - z_{21})^{-\frac{m-m_1+m'}{2}} \times \\ &\times |z_{21} - z_{32}z|^{-\frac{m+m_1-m'}{2} + i \frac{\rho+\rho_1-\rho'}{2}} - 1 (z_{21} - z_{32}z)^{-\frac{m+m_1-m'}{2}} dz_{21} dz_{31} dz_{32} \quad (10) \end{aligned}$$

сходится в смысле нормы в  $\mathfrak{H}_F$  и формула (10) осуществляет изометрическое отображение пространства  $L^2(Z_3)$  на пространство  $\mathfrak{H}_F$ . При этом отображении сужение на группу  $H \sim A_2$  представления  $g \rightarrow T_g$  основной серии группы  $A_3$ , определенного формулой (2), переходит в континуальную сумму неприводимых представлений основной серии  $g \rightarrow T_g^{(\chi)}$  группы  $A_2$ , так что при переходе от  $f$  к  $T_g f$  функция  $F(z, \chi, \chi')$  переходит в

$$T_g^{(\chi)} F(z, \chi, \chi') = |g_{12}z + g_{22}|^{m+i\rho-2} (g_{12}z + g_{22})^{-m} F\left(\frac{g_{11}z + g_{12}}{g_{21}z + g_{22}}, \chi, \chi'\right),$$

где  $\chi(\lambda) = |\lambda|^{m+i\rho} \lambda^{-m}$ .

Отметим, что доказанная теорема применима к другим подгруппам группы  $A_3$ , изоморфным группе  $A_2$ . Например, в случае подгруппы матриц

$$g = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} & g_{23} \\ 0 & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}$$

соответствующее разложение получается из разложения для подгруппы  $H$  и соотношения  $sH's = H$ , где

$$s = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Поступило  
31 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Наймарк, ДАН, **119**, № 5 (1958). <sup>2</sup> И. М. Гельфанд, М. А. Наймарк, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, **36**, 1 (1956). <sup>3</sup> И. М. Гельфанд, М. А. Наймарк, Изв. АН СССР, сер. матем., **11**, 411 (1947).

В. И. ПРОТАСОВ

# О ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЯХ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕСКОНЕЧНОГО ПОРЯДКА С ПОСТОЯННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 III 1958)

1. Рассмотрим бесконечную систему дифференциальных уравнений порядка  $m$  с постоянными коэффициентами

$$y_k^{(m)}(x) = \sum_{\nu=0}^{m-1} \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(\nu)} y_{n+k}^{(\nu)}(x) \quad (1)$$

при заданных начальных условиях

$$y_n^{(\nu)}(0) = c_n^{(\nu)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, m-1. \quad (2)$$

Если принять обозначения

$$A_\nu = \begin{pmatrix} a_0^{(\nu)} & a_1^{(\nu)} & a_2^{(\nu)} & \dots \\ & a_0^{(\nu)} & a_1^{(\nu)} & \dots \\ & & a_0^{(\nu)} & \dots \\ & & & \dots \end{pmatrix},$$

$$y^{(\nu)}(x) = (y_0^{(\nu)}(x), y_1^{(\nu)}(x), y_2^{(\nu)}(x), \dots, y_n^{(\nu)}(x), \dots), \quad (3)$$

$$c^{(\nu)} = (c_0^{(\nu)}, c_1^{(\nu)}, c_2^{(\nu)}, \dots, c_n^{(\nu)}, \dots), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, m-1,$$

то систему (1), (2) можно сокращенно записать в виде

$$y^{(m)} = A_{m-1} y^{(m-1)} + A_{m-2} y^{(m-2)} + \dots + A_0 y, \\ y^{(\nu)}(0) = c^{(\nu)}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, m-1. \quad (4)$$

Систему (4) можно привести к системе дифференциальных уравнений первого порядка.

Введем в рассмотрение элементы линейного пространства размерности  $m$

$$\bar{y} = (y^{(m-1)}, y^{(m-2)}, \dots, y) \quad \bar{c} = (c^{(m-1)}, c^{(m-2)}, \dots, c),$$

где под обобщенными координатами  $y^{(\nu)}$  и  $c^{(\nu)}$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1$ ) понимаются точки координатного пространства в выражении (3). Под производной по  $x$  точки  $y$  понимается точка

$$\bar{y}' = (y^{(m)}, y^{(m-1)}, \dots, y').$$

Образует матрицу из матриц  $A_\nu$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1$ )

$$B = \begin{pmatrix} A_{m-1} & A_{m-2} & \dots & A_0 \\ E & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & E & 0 \end{pmatrix}, \quad E_n \text{ — единичная матрица.}$$



С помощью матрицы  $B$  система  $\nabla_1(4)$  может быть записана в форме

$$\bar{y}' = B\bar{y}, \quad \bar{y}(0) = \bar{c}. \quad (5)$$

Формально решение системы (5) может быть записано <sup>(1)</sup>:

$$\bar{y} = e^{xB} \bar{c}, \quad \text{где } e^{xB} = E + xB + \frac{x^2}{2!} B^2 + \dots + \frac{x^n}{n!} B^n + \dots \quad (6)$$

Выражение (6) представляет собой действительно решение системы (5), когда ряды, входящие в выражение (6), сходятся абсолютно. Если координаты точек  $h(h_0, h_1, h_2, \dots, h_n, \dots)$  и  $f(f_0, f_1, f_2, \dots, f_n, \dots)$  для всех  $n$  удовлетворяют неравенствам  $|h_n| \leq |f_n|$  (или  $|h_n| < |f_n|$ ), то это обстоятельство будет записываться так:  $|h| \leq |f|$  ( $|h| < |f|$ ).

Обозначим

$$\begin{aligned} |y^{(m-1)}(x)| &= (|y_1^{(m-1)}(x)|, |y_1^{(m-1)}(x)|, |y_2^{(m-1)}(x)|, \dots), \\ \sum_{v=0}^{m-1} |c^{(v)}| &= \left( \sum_{v=0}^{m-1} |c_0^{(v)}|, \sum_{v=0}^{m-1} |c_1^{(v)}|, \sum_{v=0}^{m-1} |c_2^{(v)}|, \dots \right), \\ A &= \begin{pmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & \dots \\ & a_0 & a_1 & \dots \\ & & a_0 & \dots \\ & & & \dots \end{pmatrix}, \quad \text{где } a_n = \max_{0 \leq v \leq m-1} \{|a_n^{(v)}|\}. \end{aligned} \quad (7)$$

В принятых обозначениях  $(m-1)$ -ю производную решения системы (4) можно при  $|x| \leq r$  оценить неравенством

$$|y^{(m-1)}| \leq e^{r(A+E)} \sum_{v=0}^{m-1} |c^{(v)}|. \quad (8)$$

С помощью неравенства (8) и результатов статьи <sup>(2)</sup> можно доказать следующие теоремы. Первые четыре теоремы удобно формулировать с помощью функции  $F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ . Коэффициенты  $a_n$  суть элементы матрицы  $A$  в (7).

**Теорема 1.** Если функция  $F(z)$  представляет собой полином степени  $s$  со старшим коэффициентом  $a_s$ , то при начальных условиях  $c_h^{(v)} = y_h^{(v)}(0)$  таких, что

$$(R|a_s|es)^{1/s} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt[n]{|c_n^{(v)}|}}{n^{1/s}} \leq 1 \quad (v = 0, 1, 2, \dots, m-1),$$

система уравнений (1) имеет единственное решение, аналитическое в круге  $|x| < R$ .

**Теорема 2.** Если  $F(z)$  есть полином степени  $s$  и для начальных условий выполняется соотношение

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt[n]{|c_n^{(v)}|}}{n^{(1-\varepsilon)/s}} < \infty \quad (v = 0, 1, 2, \dots, m-1), \quad \varepsilon > 0,$$

то решение системы (1) — аналитическое на всей плоскости и единственно.

**Теорема 3.** Если при всех достаточно больших  $|z|$  выполнено неравенство

$$|F(z)| < e^{\sigma|z|^p},$$

то при начальных условиях, удовлетворяющих соотношению

$$(e^{1/\sigma\sigma})^{1/\sigma} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt[n]{|c_n^{(\nu)}|}}{(\ln n)^{1/\sigma}} < 1 \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1),$$

решение системы (1) аналитическое на всей плоскости и единственно.

Теорема 4. Если функция  $F(z)$  аналитична в круге радиуса  $R$ , то при начальных условиях, удовлетворяющих неравенству

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sqrt[n]{|c_n^{(\nu)}|}}{R} < 1 \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1),$$

решение системы (1) существует среди целых функций и единственно.

Теорема 5. Если  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{a_n} = \infty$ , то при начальных условиях

$$y_n^{(\nu)}(0) = c_n^{(\nu)}, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} 2 \sqrt[n]{b_n |c_n^{(\nu)}|} < 1, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, m-1,$$

где  $b_0 = a_0$ ,  $b_n = \max \{a_0^n, a_1^n, a_2^n, \dots, a_h^n, \dots, a_n\}$  система уравнений (1) имеет единственное решение, аналитическое на всей плоскости.

2. Используя результаты о решениях системы линейных уравнений (1) при условиях (2), можно получить теоремы о решениях уравнения в частных производных.

Требуется найти функцию  $u(x, z)$ , удовлетворяющую уравнению

$$\frac{\partial^m u}{\partial x^m} = \sum_{\nu=0}^{m-1} \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(\nu)} \frac{\partial^{\nu+n} u}{\partial x^{\nu} \partial z^n}, \quad (9)$$

если заданы функции

$$\left. \frac{\partial^{\nu} u}{\partial x^{\nu}} \right|_{x=0} = v_{\nu}(z), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, m-1. \quad (10)$$

Решение (9) при условиях (10) будем искать среди аналитических в некоторой области функций в виде абсолютно сходящегося ряда

$$u(x, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} y_n(x), \quad (11)$$

где функции  $y_n(x)$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) подлежат определению. Подставляя выражение (11) в уравнение (9) и условия (10) и считая получающиеся при этом ряды абсолютно сходящимися, приходим к тому, что функции  $\{y_n(x)\}$  должны удовлетворять системе (1) при начальных условиях

$$y_n^{(\nu)}(0) = c_n^{(\nu)} = v_{\nu}^{(n)}(0), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, m-1. \quad (12)$$

С помощью приведенных результатов о решениях системы (1), (2) можно получить для уравнения вида

$$\frac{\partial^m u}{\partial x^m} = \sum_{\nu=0}^{m-1} \sum_{n=0}^s a_n^{(\nu)} \frac{\partial^{\nu+n} u}{\partial x^{\nu} \partial z^n} \quad (13)$$

при условиях

$$v_{\nu}(z) = \left. \frac{\partial^{\nu} u}{\partial x^{\nu}} \right|_{x=0}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, m-1$$

следующие теоремы.

Теорема 6. Если функции  $v_\nu(z)$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1$ ) являются целыми порядка  $\frac{s}{s-1}$  ( $s > 1$ ) и типа  $\sigma$ , то решение  $u(x, z)$  уравнения

$$(13) \text{ аналитично по } x \text{ в круге } |x| < R, \text{ где } R < \frac{\left(\frac{s-1}{s}\right)^{s-1}}{|a_s|^{1/s}} \text{ и } |a_s| = \max_{0 \leq \nu \leq m-1} \{|a_s^{(\nu)}|\} \text{ и при любом фиксированном } x \text{ из круга } |x| < R \text{ имеет}$$

по  $z$  рост не выше порядка  $\frac{s}{s-1}$  и нормального типа.

Теорема 7. Если функции  $v_\nu(z)$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1$ ) целые порядка роста  $\frac{s}{s-\theta}$ , где  $0 < \theta < 1$ , нормального типа, то уравнение (13) имеет единственное решение  $u(x, z)$ , аналитическое по переменным  $x$  и  $z$  на всей плоскости. При фиксированном  $x$  функция  $u(x, z)$  растет по  $z$  не выше порядка  $\frac{s}{s-\theta}$  и нормального типа.

Для уравнения (9) общего вида обозначим через  $f(\zeta)$  функцию  $f(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \zeta^n$  где  $a_n = \max_{0 \leq \nu \leq m-1} \{|a_n^{(\nu)}|\}$ .

Теорема 8. Если при всех достаточно больших  $|\zeta|$   $|f(\zeta)| < e^{\sigma|\zeta|^\rho}$  ( $\sigma > 0, \rho > 0$ ), а функции  $v_\nu(z)$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1$ ) целые роста не выше первого порядка нормального типа, то уравнение (9) имеет единственное аналитическое решение, целое по  $x$  и  $z$ . При фиксированном одном переменном функция  $u(x, z)$  растет по другому переменному не быстрее функции первого порядка и нормального типа.

Теорема 9. Если функция  $f(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \zeta^n$  аналитична в круге  $|\zeta| < R$ , а функции  $v_\nu(z) = \frac{\partial^\nu u}{\partial x^\nu} \Big|_{x=0}$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots, m-1$ ) целые первого порядка и типа, меньшего  $R$ , то решение уравнения (9) — целое по переменным  $x, z$  и единственно среди аналитических функций. При фиксированном  $x$  решение  $u(x, z)$  имеет по  $z$  рост целой функции не выше первого порядка и типа, меньшего  $R$ , а при фиксированном  $z$  функция  $u(x, z)$  относительно  $x$  не выше 1-го порядка и нормального типа.

Когда  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{a_n} = \infty$ , где  $a_n = \max_{0 \leq \nu \leq m-1} \{|a_n^{(\nu)}|\}$ , справедлива теорема:

Теорема 10. Если  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{a_n} = \infty$ , то при условиях (10)

$$\frac{\partial^\nu u}{\partial x^\nu} \Big|_{x=0} = v_\nu(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n^{(\nu)}}{n!} z^n,$$

рост которых определяется неравенством

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 2 \sqrt[n]{b_n |c_n^{(\nu)}|} < 1,$$

где  $b_0 = a_0$ ,  $b_n = \max \{a_0^n, a_1^n, \dots, a_k^{n|k}, \dots, a_n\}$ , уравнение (9) имеет единственное решение, аналитическое по переменным  $x, z$  на всей плоскости. При фиксированном  $z$  решение имеет по  $x$  рост не выше первого порядка и нормального типа, а при фиксированном  $x$  имеет рост не выше первого порядка и минимального типа.

Таганрогский радиотехнический институт

Поступило  
23 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, 1953. <sup>2</sup> В. И. Протасов, ДАН, 105, № 2 (1955).



Академик С. Л. СОБОЛЕВ

# ЗАМЕЧАНИЕ О КРИТЕРИИ ПЕТРОВСКОГО РАВНОМЕРНОЙ КОРРЕКТНОСТИ ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Условие И. Г. Петровского, равномерной корректности задачи Коши для уравнений с двумя независимыми переменными и постоянными коэффициентами вида

$$Lu \equiv \frac{\partial^n u}{\partial t^n} + \sum_{k < n} A_{k,l} \frac{\partial^{k+l} u}{\partial t^k \partial x^l} = F \quad (1)$$

касается вида оператора  $L$ . Это условие состоит в следующем (1).

Рассмотрим уравнение

$$\Delta(\lambda, \alpha) \equiv \lambda^n + \sum_{k < n} A_{k,l} \lambda^k \alpha^l = 0. \quad (2)$$

Для того чтобы уравнение (1) допускало в бесконечной области решение, удовлетворяющее условиям

$$u_k|_{t=0} = \frac{\partial u}{\partial t}|_{t=0} = \dots = \frac{\partial^{n-1} u}{\partial t^{n-1}}|_{t=0} = 0, \quad (3)$$

непрерывно зависящее от коэффициентов  $A_{k,l}$  и правой части  $F$ , необходимо и достаточно, чтобы для чисто мнимых значений  $\alpha$  все корни уравнения (2) лежали левее некоторой прямой

$$\sigma > \sigma_0, \quad \text{где } \lambda = \sigma + it. \quad (4)$$

Уравнения, для которых условие Петровского выполнено, будем называть для краткости уравнениями Петровского, операторы в левой части таких уравнений операторами Петровского. В настоящей заметке мы покажем, что все операторы Петровского представимы в некоторой канонической форме. Доказательство опирается на несколько элементарных лемм.

Назовем элементарным оператором Петровского оператор Петровского вида

$$Lu \equiv \left( \frac{\partial}{\partial t} - A \frac{\partial^m}{\partial x^m} \right) u. \quad (5)$$

**Лемма 1.** Для элементарных операторов Петровского нечетного порядка число  $A$  всегда вещественно.

**Лемма 2.** Для элементарных операторов Петровского четного порядка  $m = 2k$

$$|\arg [(-1)^{k+1} A]| \leq \pi/2. \quad (6)$$

Будем называть строго параболическим элементарный оператор Петровского с четным  $m$ , если неравенство (6) выполнено строго.

Операторы с нечетным  $m$  или такие, в которых при четном  $m$  неравенство (6) превращается в равенство, назовем полугиперболическими.

Теорема 1. Двучленный дифференциальный оператор вида

$$Lu \equiv \left( \frac{\partial^n}{\partial t^n} - B \frac{\partial^p}{\partial x^p} \right) u \quad (7)$$

будет оператором Петровского в том и только в том случае, когда  $n = 2$ ,  $p$  четное  $p = 2m$  и оба множителя

$$\frac{\partial}{\partial t} - \sqrt{B} \frac{\partial^m}{\partial x^m}, \quad \frac{\partial}{\partial t} + \sqrt{B} \frac{\partial^m}{\partial x^m}, \quad (8)$$

на которые распадается этот оператор, будут операторами Петровского полугиперболического типа.

Для доказательства достаточно заметить, что из уравнения

$$\lambda^n = B \alpha^p \quad (9)$$

следует

$$n \arg \lambda = \arg B + p \arg \alpha \quad (10)$$

или при  $\arg \alpha = \pi/2 + k\pi$

$$\arg \lambda = \frac{\arg B}{n} + \frac{p\pi}{2n} + \frac{kp\pi}{n}. \quad (11)$$

Если  $p/n$  — дробь с несократимым знаменателем  $q$ , большим единицы, то существуют такие  $k$  и  $s$ , что

$$\frac{kp\pi}{n} = 2s\pi + \frac{\pi}{q}, \quad (12)$$

и, значит, меняя  $k$ , можно заставить  $\arg \lambda$  принять любое значение, отличающееся от первоначального на  $j\pi/q$ . Значит, по крайней мере одно из значений  $\lambda$  не будет удовлетворять условию Петровского. Отсюда следует, что  $p/n$  — целое число.

Но при этом уравнение (9) распадается на множители:

$$\prod (\lambda - \sqrt[n]{B} e^{2k\pi i/n} \alpha^m) = 0. \quad (13)$$

Для того чтобы условие Петровского было выполнено, необходимо и достаточно, чтобы все  $\sqrt[n]{B} e^{2k\pi i/n}$  удовлетворяли условиям лемм 1 и 2, а это возможно лишь при  $n = 2$ . Наконец, если бы один из множителей (8) был чисто параболическим, то другой не удовлетворял бы условию Петровского. Теорема доказана.

Переходим к исследованию оператора Петровского в общем случае. Из общей теории алгебраических уравнений известно, что значения  $\lambda(\alpha)$  всех корней уравнения (2) в окрестности бесконечно удаленной точки  $\lambda = \infty$  могут быть разложены в степенные ряды по убывающим степеням  $\alpha$  в окрестности бесконечно удаленной точки. Эти разложения будут

$$\lambda = A_0 \alpha^m + A_1 \alpha^{m-1/s} + \dots + A_{ms} + \dots \quad (14)$$

Для нахождения главных членов поступаем по методу Ньютона. Каждому одночлену, входящему в  $\Delta(\lambda, \alpha)$ , вида  $A_{k_s l_s} \lambda^{k_s} \alpha^{l_s}$  приводим в соответствие прямую линию

$$y_s(t) = k_s t + l_s. \quad (15)$$

В первом координатном углу  $t \geq 0, y \geq 0$  строим функцию

$$z(t) = \max_s y_s(t).$$

Каждой вершине ломанной  $z(t)$  соответствуют числа  $A_0$  и  $m$ .

Будем называть старшими членами уравнения (2) те члены, для которых соответствующая прямая (15) имеет хотя бы одну общую точку с кривой  $z(t)$ . Остальные члены назовем младшими.

**Теорема 2.** В последовательности членов  $A_k \alpha^{m-k/s}$  в формуле (14) с не равными нулю  $A_k$ , помимо полугиперболических выражений, удовлетворяющих условиям лемм 1 и 2, могут встретиться еще члены четырех видов: а) члены чисто параболические; б) члены с неположительными степенями  $\alpha$ ; в) члены с дробными степенями  $\alpha$ ; г) члены, не удовлетворяющие условию Петровского.

Если первый из этих членов будет член типа а) или б), то условие Петровского для этого корня будет выполнено; если он будет типа в) или г), условие Петровского не будет выполнено.

Доказательство очевидно.

**Теорема 3.** Всякий оператор Петровского с точностью до младших членов представим в виде произведения элементарных операторов Петровского:

$$L u \equiv \prod_{s=1}^n \left( \frac{\partial}{\partial t} - A_s \frac{\partial^{m_s}}{\partial x^{m_s}} \right) u + L_2 u. \quad (16)$$

Здесь  $L_2 u$  представляет совокупность членов низшего порядка, все  $\frac{\partial}{\partial t} - A_s \frac{\partial^{m_s}}{\partial x^{m_s}}$  — элементарные операторы Петровского. Обратное, очевидно,

несправедливо. Не всякий оператор вида (15) будет оператором Петровского.

Доказательство теоремы 3 следует из того, что среди главных членов разложения корней  $\lambda$  уравнения (2) не может быть таких, которые содержат дробные степени  $\alpha$  или не удовлетворяют условию Петровского.

В случае, если в числе корней  $\lambda(\alpha)$  определителя  $\Delta(\lambda, \alpha)$  для некоторого оператора Петровского входит такой корень, в разложении которого участвуют положительные дробные степени  $\alpha$ :

$$\lambda_j = A_0 \alpha^m + A_1 \alpha^{m-1/s} + \dots + A_{m_s} + \dots, \quad (17)$$

то, очевидно, корнями будут и все корни, сопряженные с ним, т. е. такие, которые получаются подстановкой вместо  $\alpha^{1/s}$  значений  $e^{2\pi i k/s} \alpha^{1/s}$ .

Произведение

$$R(\lambda, \alpha) \equiv \prod_{k=0}^{s-1} (\lambda - A_0 \alpha^m - A_1 \alpha^{m-1/s} - \dots - A_{m_s}) \quad (18)$$

будет, очевидно, многочленом от  $\lambda$  и  $\alpha$ , так как оно представляет собой симметрическую функцию от корней уравнения  $y^s = \alpha$ . Назовем такие многочлены  $R(\lambda, \alpha)$  каноническими, а оператор  $R(\partial/\partial t, \partial/\partial x)$  — каноническим оператором Петровского. При  $s=1$  канонический оператор Петровского будет иметь первую степень относительно  $\partial/\partial t$ .

Пусть  $L$  — некоторый оператор Петровского. Рассмотрим все корни  $\lambda(\alpha)$  соответствующего уравнения (17) и построим в соответствие каждой группе корней канонический оператор Петровского. Составим произведение всех таких канонических операторов

$$L_1 u \equiv \prod_{t=0}^N R_t \left( \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x} \right) u.$$



Построим теперь еще одну ломаную линию в плоскости  $y - t$ , меньшую (16), по следующему правилу.

Расположим показатели  $m_s$  главных членов разложения корней уравнения  $\Delta(\lambda, \alpha) = 0$  в убывающем порядке:

$$m_1 \leq m_2 \leq \dots \leq m_N$$

и построим в соответствие каждому  $m_s$  число

$$n_s = (s - 1) m_s + \sum_{i=s+1}^n m_s.$$

Построим на нашей плоскости  $y, t$  вогнутую ломаную, соединяющую точки  $t = m_s, y = n_s$ . Будем называть слагаемое  $A_{k,l} \partial^{k+l} u / \partial t \partial x^l$  несущественным членом уравнения  $Lu = f$ , если прямая  $y = tk + l$ , построенная для него, не имеет общих точек с этой ломаной и лежит всюду ниже ее.

Тогда справедлива следующая теорема.

**Теорема 4.** Внешний оператор Петровского  $Lu$  отличается несущественными членами от произведения канонических операторов Петровского  $Lu = L_1 u + L_2 u$ . Обратно, всякий оператор, который с точностью до несущественных членов совпадает с произведением канонических операторов Петровского, в свою очередь, оператор Петровского.

Поступило  
19 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Г. Петровский, Бюлл. МГУ, в. 7, 23 (1938).

В. А. ЯКУБОВИЧ

# О ДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УПРУГИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 25 IV 1958)

Динамической устойчивости упругих систем посвящена обширная техническая литература (1,2). Первое систематическое изложение общей теории было дано в работе (2). Мы рассматриваем здесь некоторые математические вопросы, возникающие в общей теории.

Пусть  $\mathfrak{M}$  — класс матриц  $A(t) \in L(0, 2\pi)$ ,  $A(t + 2\pi) = A(t)$  почти всюду, содержащий постоянную матрицу  $C$ , которая приводится к диагональному виду с чисто мнимыми диагональными элементами. Тогда все решения «невозмущенной системы»

$$\frac{dx}{dt} = Cx \quad (1)$$

ограничены при  $t \rightarrow \infty$ .

Частота  $\theta > 0$  называется резонансной для системы (1) в классе  $\mathfrak{M}$ , если для любого  $\varepsilon > 0$  можно найти матрицу  $A(t) \in \mathfrak{M}$ ,  $\int_0^{2\pi} \|A(t) - C\| dt < \varepsilon$ , такую, что «возмущенная система»

$$\frac{dx}{dt} = A(\theta t)x \quad (2)$$

имеет неограниченные при  $t \rightarrow \infty$  решения.

Частота  $\theta_0 > 0$  называется критической для системы (1) в классе  $\mathfrak{M}$ , если для любых  $\varepsilon > 0$ ,  $\delta > 0$  можно найти матрицу  $A(t) \in \mathfrak{M}$ ,  $\int_0^{2\pi} \|A(t) - C\| dt < \varepsilon$ , и число  $\theta$ ,  $|\theta - \theta_0| < \delta$ , для которых система (2)

имеет неограниченные при  $t \rightarrow \infty$  решения.

Для приложений особый интерес представляет случай, когда системы (1), (2) — канонического вида, а также более частный случай, когда невозмущенная система имеет вид

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + P_0 y = 0,$$

где  $P_0 = P_0^* > 0$ , а возмущенная имеет либо вид

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + P(\theta t)y = 0, \quad (3)$$

где матрица  $P(\tau) = P(\tau)^* = P(\tau + 2\pi)$  задана лишь принадлежностью к некоторому классу, либо вид

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + [P_0 + \varepsilon Q(\theta t)]y = 0, \quad (4)$$

где  $Q(\tau) = Q(\tau)^* = Q(\tau + 2\pi) \in L(0, 2\pi)$ . Здесь  $P_0$ ,  $P(\tau)$ ,  $Q(\tau)$  — вещественные матрицы. В последнем случае класс  $\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_Q$  — однопараметрическое семейство матриц.

Мы ограничимся здесь системами (3), (4), хотя все результаты переносятся на канонические системы и некоторые другие системы более общего вида.

Пусть  $k$  — порядок и  $\omega_j^2$  — собственные значения матрицы  $P_0$  ( $\omega_j > 0$  — собственные частоты соответствующей реальной системы);  $P_0 v_j = \omega_j^2 v_j$ ,  $(v_j, v_j) = 1$ ,  $\omega_{-j} = \omega_j$  ( $j = 1, \dots, k$ ). Числа  $\rho_j = \exp(2\pi\omega_j i / \theta)$  будут для невозмущенной системы при  $j > 0$  мультипликаторами первого рода и при  $j < 0$  — второго рода <sup>(3)</sup>.

М. Г. Крейн доказал следующий замечательный факт <sup>(3)</sup> \*: в классе всех систем (3) критическими и резонансными частотами являются частоты  $\theta = (\omega_j + \omega_h) / m$ ,  $j, h = 1, \dots, k$ ,  $m = 1, 2, \dots$ . Используя результаты работы <sup>(4)</sup>, легко получить аналогичную формулу для класса всех систем канонического вида.

Для приложений представляют интерес более узкие классы систем, например однопараметрический класс систем (4).

На плоскости  $\{\varepsilon, \theta\}$  совокупность точек, для которых система (4) имеет неограниченные при  $t \rightarrow \infty$  решения, распадается на области «динамической неустойчивости», примыкающие к точкам  $(0, \theta_0)$ , где  $\theta_0$  — критические частоты в классе  $\mathfrak{M}_Q$ .

Пусть в точке  $\rho_0 = \exp(2\pi i \beta_0 / \theta_0)$  совпало  $p$  мультипликаторов, среди которых имеются мультипликаторы разного рода. Тогда будут выполняться  $p$  равенств  $\omega_j = \beta_0 + m_j \theta_0$ ,  $j = j_1, \dots, j_p$ , где  $m_j$  — целые числа. Определим  $p^2$  чисел  $\chi_{j,h}$ ,  $j, h = j_1, \dots, j_p$ , формулой

$$\chi_{j,h} = \frac{1}{2 \sqrt{|\omega_j \omega_h|}} (Q^{(m_j - m_h)} v_j, v_h),$$

где  $Q^{(m)}$  — коэффициенты Фурье матрицы  $Q(\tau)$ ,  $Q(\tau) \sim \sum_{-\infty}^{\infty} Q^{(m)} e^{im\tau}$ .

В частности, если  $\theta_0 = (\omega_{j_0} + \omega_{h_0}) / m \neq (\omega_j + \omega_h) / m'$ , для тройки чисел  $\{j, h, m\} \neq \{j_0, h_0, m'\}$ ,  $j, j_0, h, h_0, m, m' > 0$ , то  $p = 2$  и

$$\chi_{l,l} = \frac{1}{2 |\omega_l|} (Q^{(0)} v_l, v_l), \quad l = j_0, -h_0,$$

$$\chi_{j_0, -h_0} = \frac{1}{2 \sqrt{\omega_{j_0} \omega_{h_0}}} (Q^{(m)} v_{j_0}, v_{h_0}). \quad (5)$$

Этот случай будем называть общим случаем, а прочие — особыми.

Теорема 1\*\*. а) В общем случае частота  $\theta_0 = (\omega_{j_0} + \omega_{h_0}) / m$  является резонансной, если

$$\Delta = 1/4 (\chi_{j_0, j_0} + \chi_{-h_0, -h_0})^2 + |\chi_{j_0, -h_0}|^2 > 0,$$

и не является резонансной, если  $\Delta < 0$ . При  $\chi_{j_0, -h_0} \neq 0$ , частота  $\theta_0 = (\omega_{j_0} + \omega_{h_0}) / m$  является критической.

Прямые  $\theta = \theta_0 + \chi^{(\pm)} \varepsilon$ , где

$$\chi^{(\pm)} = \frac{1}{m} (\chi_{j_0, j_0} + \chi_{-h_0, -h_0} \pm 2 |\chi_{j_0, -h_0}|), \quad (6)$$

являются касательными к границам области динамической неустойчивости. При этом отрезок прямой  $\theta = \theta_0 + \chi \varepsilon$ ,  $\chi^{(-)} < \chi < \chi^{(+)}$ , при до-

\* М. Г. Крейн называет критической частотой то, что мы называем здесь резонансной; само утверждение сформулировано в работе <sup>(3)</sup> в несколько иных терминах. (Противоречия, впрочем, здесь нет, так как в классе всех систем (3) совокупности критических и резонансных частот совпадают.) Приводимое здесь определение критической частоты, по-видимому, соответствует тому, что понимают под этим в приложениях.

\*\* Эту теорему можно, по-видимому, доказать рассуждениями, близкими к <sup>(4)</sup>. Мы дали здесь другим путем, что позволило выразить числа  $\chi_{j,h}$  через коэффициенты Фурье возмущения  $Q(\tau)$ .



статочном малом  $\varepsilon > 0$  входит в область динамической неустойчивости.

б) В особом случае для каждой точки  $p_0$  единичной окружности, в которой совпали мультипликаторы разного рода, следует составить уравнение

$$\det \|\chi_{j,h} - \alpha \gamma_{j,h}\| = 0, \quad j, h = j_1, \dots, j_p,$$

где

$$\chi_{j,h} = 0 \quad \text{при } j \neq h, \quad \gamma_{j,j} = \text{sign } j.$$

Это уравнение ( $p$ -й степени) будет иметь вещественные коэффициенты.

Если все корни  $\alpha_j$  этого уравнения вещественны и различны и это имеет место для каждой точки  $p_0$ , то частота  $\theta_0$  не является резонансной. Если хотя бы для одной точки  $p_0$  это уравнение имеет комплексные корни, то частота  $\theta_0$  резонансная.

Частота  $\theta_0$  является критической, если уравнение

$$\det \|\chi_{j,h} - \chi \omega_j \gamma_{j,h} - \alpha \gamma_{j,h}\| = 0, \quad j, h = j_1, \dots, j_p, \quad (7)$$

имеет хотя бы при одном  $\chi$  комплексные корни  $\alpha_j$ .

При этом отрезок прямой  $\theta = \theta_0 + \chi \varepsilon$  для соответствующего  $\chi$  и достаточно малого  $\varepsilon$  входит в область динамической неустойчивости.

Таким образом, значения  $\chi$ , разделяющие интервалы, на которых все корни уравнения (7) вещественны и различны, и интервалы, на которых имеются комплексные корни, являются угловыми коэффициентами касательных к областям динамической неустойчивости.

Предположим, что имеет место общий случай. Будем называть область неустойчивости, примыкающую к точке  $(0, \theta_0)$ , широкой, если она содержит достаточно малый сектор с вершиной в точке  $(0, \theta_0)$  ( $\chi^{(+)} \neq \chi^{(-)}$ ). и узкой в противном случае ( $\chi^{(+)} = \chi^{(-)}$ ).

Следствие. Если  $m$ -й коэффициент Фурье  $Q^{(m)} = 0$ , то для уравнения (4) все  $k(k+1)/2$  областей динамической неустойчивости, примыкающие к точкам  $(0, \theta_0)$ ,  $\theta_0 = (\omega_j + \omega_h)/m$ ,  $j, h = 1, \dots, k$ , являются узкими. Если  $Q^{(m)} \neq 0$ , то среди этих областей имеется по крайней мере одна широкая\*.

Пример 1 ((<sup>2</sup>), стр. 311 \*\*. Система (5), где

$$k = 2, \quad P_0 = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 \\ 0 & \omega_2^2 \end{pmatrix}, \quad Q(\tau) = -(\alpha_0 + \beta_0 \cos \tau) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

По следствию к теореме 1 все области динамической неустойчивости, отвечающие частотам  $\theta = (\omega_j + \omega_h)/m$ ,  $j, h = 1, 2$ ,  $m > 1$ , являются узкими. После простых выкладок получим, что частотам  $\theta = 2\omega_1$ ,  $\theta = 2\omega_2$  отвечают узкие области динамической неустойчивости и частоте  $\theta = \omega_1 + \omega_2$  — широкая. Неустойчивость будет при

$$\frac{-\varepsilon \beta_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} + \dots < \theta - (\omega_1 + \omega_2) < \frac{\varepsilon \beta_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} + \dots$$

\* Насколько известно автору, до сих пор строились лишь области динамической неустойчивости, отвечающие главным частотам  $\theta = 2\omega_j/m$  (при этом не доказывалось, что для построенных областей действительно имеет место неустойчивость, — это были лишь области, «подозрительные» на динамическую неустойчивость). Эти области получались узкими. Считалось, что «комбинационный резонанс»  $\theta = (\omega_j + \omega_h)/m$ ,  $j \neq h$ , имеет второстепенное значение. Как следует из изложенного выше, в подобных случаях основную роль играет не «главный», а «комбинационный» резонанс.

\*\* В обозначениях (<sup>2</sup>)  $\alpha_0 = \alpha_{12}\omega_1^2 = \alpha_{21}\omega_2^2$ ,  $\beta_0 = \beta_{12}\omega_1^2$ . Отметим, ссылаясь на книгу (<sup>2</sup>), что к уравнению этого вида приводят многие задачи динамической устойчивости пластинок и плоской формы изгиба.

Можно показать (см. также теорему 2), что все частоты  $\theta = (\omega_j + \omega_h) t$  являются критическими.

Пример 2. Система (4), где

$$P_0 = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 \\ 0 & \omega_2^2 \end{pmatrix}, \quad Q = \begin{pmatrix} \alpha(\tau) & \beta(\tau) \\ \beta(\tau) & \gamma(\tau) \end{pmatrix}.$$

Известны лишь средние значения  $\alpha_{\text{ср}}, \beta_{\text{ср}}, \gamma_{\text{ср}}$  и отклонения  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  от средних значений  $|\alpha(\tau) - \alpha_{\text{ср}}| \leq \alpha_0, |\beta(\tau) - \beta_{\text{ср}}| \leq \beta_0, |\gamma(\tau) - \gamma_{\text{ср}}| \leq \gamma_0$  (этим задан класс  $\mathcal{M}$ ). Проводя легкие вычисления, получим:

Частота	$\frac{2\omega_1}{m}$	$\frac{2\omega_2}{m}$	$\frac{\omega_1 + \omega_2}{m}$
Условие того, что частота является критической	$\alpha_0 \neq 0$	$\gamma_0 \neq 0$	$\beta_0 \neq 0$
Условие того, что частота является резонансной	$ \alpha_{\text{ср}}  < \alpha_0$	$ \gamma_{\text{ср}}  < \gamma_0$	$\left  \frac{\alpha_{\text{ср}}}{\omega_1} + \frac{\gamma_{\text{ср}}}{\omega_2} \right  < \frac{2\beta_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}$

При этом, если в последних условиях знак неравенства обратный, то соответствующая частота не является резонансной.

Теорема 2. а) Для системы (4) граница любой области динамической неустойчивости может быть задана уравнением  $\theta = \theta(\varepsilon)$ , где  $\theta(\varepsilon)$  — аналитическая функция  $\varepsilon$  в точке  $\varepsilon = 0$ .

б) Пусть имеет место общий случай,  $\theta_0 = (\omega_j + \omega_h)/m$  и при  $\theta = \theta_1(\varepsilon), \theta = \theta_2(\varepsilon)$ , где  $\theta_1(0) = \theta_2(0) = \theta_0, \theta_1(\varepsilon) < \theta_2(\varepsilon)$  при  $0 < \varepsilon \leq \varepsilon_0$ , система (4) имеет кратные мультипликаторы разного рода. Тогда при достаточно малых  $\varepsilon$  область  $\theta_1(\varepsilon) < \theta < \theta_2(\varepsilon)$  является областью динамической неустойчивости.

Вторая часть теоремы показывает, что практически каждая частота  $\theta_0 = (\omega_j + \omega_h)/m$  является критической в наиболее узком однопараметрическом классе систем (4).

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
18 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Бейлин, Г. Ю. Джанелидзе, Прикл. матем. и мех., **16**, в. 5, 635 (1952). <sup>2</sup> В. В. Болотин, Динамическая устойчивость упругих систем, 1956. <sup>3</sup> М. Г. Крейн, Сборн. памяти А. А. Андропова, Изд. АН СССР, 1955, стр. 414. <sup>4</sup> И. М. Гельфанд, В. Г. Лидский, Усп. матем. наук, **10**, в. 1 (63), 3 (1955).

С. С. ГРИГОРЯН

# О НЕКОТОРЫХ ТОЧНЫХ РЕШЕНИЯХ УРАВНЕНИЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 21 II 1958)

В теоретической газовой динамике представляет интерес следующий вопрос. Возможно ли такое движение совершенного, идеального, нетеплопроводного газа с ударной волной, которое обладает тем свойством, что позади ударной волны существует область, в которой скорость звука отлична от нуля, но если в ней производить возмущения движения, то эти возмущения никогда не догонят ударную волну, в частности, можно создать в этой области вторую ударную волну, распространяющуюся вслед за первой, но также никогда не догоняющую ее? В работе А. С. Компанейца <sup>(1)</sup> была сделана попытка ответить на этот вопрос в положительном смысле, однако две ударные волны, имеющиеся в решении А. С. Компанейца, на самом деле движутся по газу в разные стороны, поэтому в этом решении ответа на поставленный вопрос не содержится. В других работах (см., например, <sup>(2)</sup>) этот вопрос изучался в той или иной приближенной постановке, однако вследствие такой постановки из полученных в них результатов нельзя извлечь строгого ответа на поставленный вопрос. В предлагаемой заметке дается точный ответ на этот вопрос путем рассмотрения некоторых точных решений уравнений нестационарной газовой динамики.

Рассмотрим следующую начальную задачу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} &= 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p}{\rho^\gamma} \right) + u \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{p}{\rho^\gamma} \right) &= 0; \end{aligned} \quad (1)$$

$$p(x, 0) = p_0 e^{x/a}, \quad \rho(x, 0) = \rho_0 e^{x/b}, \quad u(x, 0) = u_0 e^{x/c}. \quad (2)$$

Если постоянные  $a, b, c$  связаны соотношением  $c = 2ab/(b-a)$ , то <sup>(3)</sup> движение газа будет предельным автомодельным:

$$u(x, t) = \frac{a}{t} V(\lambda), \quad p(x, t) = \rho_0 \frac{a^2}{t^2} e^{x/b} P(\lambda), \quad \rho(x, t) = \rho_0 e^{x/b} R(\lambda); \quad (3)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_0}{p_0}} \frac{t}{a} \exp\left(\frac{b-a}{2ab} x\right), \quad (4)$$

где  $V(\lambda), R(\lambda), P(\lambda) = R(\lambda) z(\lambda)/\gamma$  — решение уравнений

$$\frac{dz}{dV} = z \frac{\left(2 - \frac{\gamma-1}{\gamma} n\right) z + (\gamma-1) V(V+n) - 2(V+n)^2}{(V+n) \left[\frac{n}{\gamma} z - V(V+n)\right]}; \quad (5)$$

$$\frac{d \ln \lambda}{dV} = \frac{z - (V+n)^2}{n \left[\frac{n}{\gamma} z - V(V+n)\right]}; \quad (6)$$



$$\frac{V+n}{n} \frac{d \ln R}{d \ln \lambda} = - \frac{\frac{n}{\gamma} z - V(V+n)}{z - (V+n)^2}, \quad n = \frac{2b}{b-a}. \quad (7)$$

Интегральные кривые уравнения (5), дающие при малых  $\lambda$  решение задачи Коши, имеют асимптотическое представление (3)

$$z = \frac{\gamma}{M^2} V^2 + \dots (M \neq 0); \quad z = -\gamma V + \dots (M = 0); \quad M = u_0 \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_0}}. \quad (8)$$

Для завершения построения решения задачи Коши нужно довести эти интегральные кривые до точек, в которых  $\lambda = \infty$  или  $\lambda = \lambda_{\text{гр}}$ , где  $\lambda_{\text{гр}}$  соответствует подвижной границе газа, если она в процессе движения возникает. Поле интегральных кривых уравнения (5) для случая  $n < 0$  изображено на рис. 1. Стрелки показывают направление возрастания  $\lambda$ . В слу-

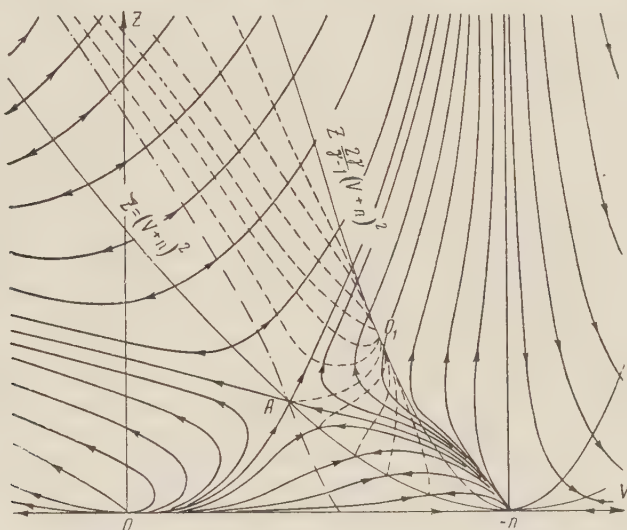


Рис. 1

чае  $n > 0$  (3) решение поставленной задачи, продолжимое на все моменты  $t > 0$ , либо вовсе не существует, либо неединственно, поэтому этот случай нас здесь не интересует. В работе (3) показано, что для всех значений постоянной  $M < M_0$ , где  $M_0$  соответствует сепаратрисе  $OA$ , решение задачи непрерывно и дается интегральными кривыми, выходящими левее  $OA$  и уходящими в бесконечность при  $V \rightarrow -\infty$ . Для кривых, выходящих правее  $OA$  ( $M > M_0$ ), решение строится так: с этих кривых нужно сделать скачок на другую сепаратрису, проходящую через  $A$  (можно доказать (3), что для каждой из упомянутых кривых этот скачок можно сделать единственным образом, именно, скачок нужно сделать из точек, лежащих на штрих-пунктирной кривой, являющейся образом второй сепаратрисы, получающимся при отображении (9)), и по ней, пройдя через  $A$ , удалиться в бесконечность при  $V \rightarrow -\infty$ . Скачок делается в соответствии с условиями на ударной волне (3, 4):

$$V_2 + n = (V_1 + n) \left[ 1 + \frac{2}{\gamma + 1} \frac{z_1 - (V_1 + n)^2}{(V_1 + n)^2} \right], \quad R_2 = R_1 \frac{V_1 + n}{V_2 + n}, \quad (9)$$

$$z_2 = \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)^2 \left[ 1 + \frac{2}{\gamma - 1} \frac{z_1}{(V_1 + n)^2} \right] \left[ \frac{2\gamma}{\gamma - 1} (V_1 + n)^2 - z_1 \right].$$

Эти соотношения отображают взаимно-однозначно точки области  $0 \leq z \leq (V + n)^2$  в точки области  $(V + n)^2 \leq z \leq \frac{2\gamma}{\gamma - 1} (V + n)^2$ .

Рассмотрим решения, соответствующие  $M > M_0$ . Для них часть кривой от точки  $O$  до точки разрыва соответствует в физическом пространстве

области впереди ударной волны. Второй кусок кривой-решения, т. е. кусок сепаратрисы, соответствует в физическом пространстве области за ударной волной. В точке  $O \lambda = 0$ , т. е. при фиксированном  $t$  она соответствует точке  $x = +\infty$  (не умаляя общности, можно считать  $a > 0$ ). На разрыве  $\lambda = \lambda_0 > 0$ , в точке  $A \lambda = \lambda_* > \lambda_0$  и в точке  $V = -\infty \lambda = \infty$ , что соответствует  $x = -\infty$ .  $\lambda(x, t) = \lambda_0$  — закон движения ударной волны;  $\lambda(x, t) = \lambda_*$  — закон движения некоторой поверхности, разделяющей область за ударной волной на две части. Легко показать, что в области  $\lambda_0 < \lambda < \lambda_*$  скорость перемещения звуковых возмущений вслед за ударной волной больше скорости перемещения состояний  $\lambda = \text{const}$ , в то время как в области  $\lambda_* < \lambda < \infty$  она, наоборот, меньше скорости состояний  $\lambda = \text{const}$ .

Из этого немедленно следует, что малые возмущения, производимые в области  $\lambda_* < \lambda < \infty$ , никогда не могут перейти в область  $\lambda_0 < \lambda < \lambda_*$  и, в частности, никогда не догонят ударной волны. Таким образом, область  $\lambda_0 < \lambda < \lambda_*$  нечувствительна к малым возмущениям, производимым в остальном пространстве позади ударной волны.

Если теперь дополнить исходную постановку задачи предположением, что из точки  $x = -\infty$  газ вытесняется поршнем, движущимся по закону  $\lambda(x, t) = \lambda_1$  ( $\lambda_1$  — заданное число), то автоматичность не нарушится, и решение можно построить, пользуясь тем же полем интегральных кривых (рис. 1). В этом случае кривые, выходящие из  $O$ , уже нельзя уводить в бесконечность при  $V \rightarrow -\infty$ , ибо теперь область изменения  $\lambda$  ограничена:  $0 < \lambda < \lambda_1$ . Решение строится следующим образом. С заданной интегральной кривой, выходящей из  $O$  (задано  $M$ ), нужно сделать скачок на кривые, идущие в точку  $V = -n, z = \infty$ . Можно показать, что в этой точке  $\lambda$  принимает конечное значение и скорость частиц газа здесь совпадает со скоростью движения поршня. Однако в зависимости от того, в каком месте заданной кривой мы делаем скачок, мы будем попадать на различные кривые и приходить в точку  $V = -n, z = \infty$  с различными значениями  $\lambda$ . Чтобы получить заданное значение  $\lambda = \lambda_1$ , этот скачок нужно сделать из вполне определенной точки исходной интегральной кривой. Чтобы показать, что для любых значений  $M$  ( $-\infty < M < +\infty$ ) и  $\lambda_1$  ( $0 < \lambda_1 < \infty$ ) такой скачок можно совершить, рассмотрим образы всех кривых, выходящих из  $O$  и расположенных в области  $0 \leq z \leq (V + n)^2$ , получающиеся при отображении (9). Качественная картина распределения этих образов изображена на рис. 1 (пунктирные кривые);  $O_1$  — образ  $O$ . Можно показать, что если точка на заданной кривой, из которой делается скачок, передвигается по кривой из точки  $V = -\infty$  в сторону  $O$ , то ее образ перемещается по образу кривой к  $O_1$ , при этом значения  $\lambda_1$ , получающиеся в точке  $V = -n, z = \infty$ , меняются от  $\lambda_1 = \infty$  до  $\lambda_1 = 0$ , тем самым исчерпывая все возможные задания закона движения поршня. Это имеет место для всех исходных интегральных кривых, т. е. для всех  $M$ , что и требуется.

Далее замечаем, что при  $M < M_0$  движение газа при наличии поршня происходит с одной ударной волной, тогда как при отсутствии поршня это движение непрерывно. Для случая же  $M > M_0$  движение для достаточно больших значений  $\lambda_1$  происходит с двумя ударными волнами, тогда как при отсутствии поршня оно происходило с одной ударной волной. Если уменьшать  $\lambda_1$ , т. е. перемещать точку на куске сепаратрисы, находящемся левее  $A$ , из которой делается скачок, к  $A$ , то образ этой точки будет также перемещаться к  $A$ , и они одновременно достигнут ее при каком-то значении  $\bar{\lambda}_1$ . Вторая ударная волна при этом исчезнет. При  $\lambda_1 < \bar{\lambda}_1$  скачок нужно делать из точек соответствующей кривой, выходящей из  $O$ , причем при  $\lambda_1 \rightarrow 0$  точка, из которой делается скачок, будет приближаться к  $O$ , а ее образ к  $O_1$ . Таким образом, для любого  $M > M_0$  существует  $\bar{\lambda}_1$  такое, что если  $\lambda_1 > \bar{\lambda}_1$ , то решение содержит две ударные волны, идущие по газу одна за другой, причем задняя никогда не догоняет передней.

Если же  $\lambda_1 < \bar{\lambda}_1$ , то движение происходит с одной ударной волной. В этих решениях движение впереди второй ударной волны определяется только начальными условиями, а возмущения, порождаемые поршнем, ограничены областью между поршнем и этой ударной волной. Если  $\lambda_1$  в законе движения поршня уменьшать, то вторая ударная волна, находящаяся, очевидно, в области  $\lambda > \lambda_*$ , будет подходить все ближе и ближе к границе этой области и при  $\lambda_1 = \bar{\lambda}_1$  выйдет на эту границу. Дальнейшее уменьшение  $\lambda_1$ , как бы мало оно не было, сразу приводит к перестройке всего течения уже всюду за первой ударной волной и изменяет закон движения этой волны. В пределе при  $\lambda_1 \rightarrow 0$  и ударная волна, и поршень, и весь газ мгновенно уносятся в точку  $x = +\infty$ .

Итак, рассмотрены точные решения, в которых в области  $\lambda > \lambda_*$  имеется не малое, а конечное возмущение — ударная волна, которая также не догоняет первой ударной волны. Ясно, что движение в этой области можно возмущать не только при помощи введения поршня, не нарушающего автомодельности задачи, но также многими другими способами, нарушающими автомодельность движения в целом, причем делать это можно так, чтобы возмущения, которые могут быть и ударными волнами, не проникали в область  $\lambda < \lambda_*$ , т. е. не догоняли головной ударной волны и примыкающей к ней области течения.

В заключение укажем на другие классы точных решений уравнений газовой динамики, обладающих рассмотренными свойствами, содержащиеся среди обычных (не предельных) автомодельных одномерных неустановившихся движений газа. Так, например, применяя проведенные выше рассуждения к рассмотрению полей интегральных кривых, данных в <sup>(4)</sup> на стр. 199 (рис. 32 и 33), можно установить, что решения задач Коши, соответствующих этим полям интегральных кривых (в работе <sup>(5)</sup> показано, что любому полю интегральных кривых для произвольного автомодельного движения газа соответствует некоторая автомодельная задача Коши), обладают нужным свойством.

Заметим еще, что в случае рассмотренной выше предельной автомодельной задачи расстояние между ударными волнами остается постоянным с течением времени, а в случае обычной автомодельной задачи растет как  $t^\alpha$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. С. Компанеев, ДАН, 107, № 1, 29 (1956). <sup>2</sup> Г. Курант, К. Фридрихс, Сверхзвуковое течение и ударные волны, ИЛ, 1950. <sup>3</sup> С. С. Григорян, Прикл. матем. и мех., 22, в. 3 (1958). <sup>4</sup> Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957. <sup>5</sup> С. С. Григорян, Прикл. матем. и мех., 22, в. 2 (1958).



С. В. ИОРДАНСКИЙ

# ТЕОРЕМА ЦЕМПЛЕНА В МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 29 III 1958)

Разрывам различного рода в среде с бесконечной проводимостью и пренебрежимо малой диссипацией при наличии магнитного поля посвящен ряд работ (см. обзор <sup>(1)</sup>). Особый интерес представляют разрывы типа ударных волн, при которых вещество переходит через поверхность разрыва и происходит изменение термодинамических величин. В книге <sup>(2)</sup> показано, что для малых величин таких разрывов при тех же условиях, что и для обычных ударных волн, возможны только волны сжатия. Мы докажем это утверждение для произвольных величин разрывов.

Разрывы типа ударных волн описываются уравнениями <sup>(2)</sup>:

$$j^2(V_1 H_1 - V_2 H_2) = \frac{H_n^2}{4\pi}(H_1 - H_2),$$

$$j^2 = \frac{8\pi(p_2 - p_1) + H_2^2 - H_1^2}{8\pi(V_1 - V_2)}, \quad (1)$$

$$\varepsilon(p_2, V_2) - \varepsilon(p_1, V_1) + (V_2 - V_1) \frac{p_2 + p_1}{2} + \frac{1}{16\pi}(H_2 - H_1)^2(V_2 - V_1) = 0.$$

Здесь  $p$ ,  $V$ ,  $H$ ,  $j$  — соответственно давление, удельный объем, тангенциальное магнитное поле и поток вещества через разрыв;  $H_n$  — нормальная составляющая магнитного поля;  $\varepsilon(p, V)$  — внутренняя энергия единицы массы вещества. Индекс 1 относится к величинам до скачка, индекс 2 — к величинам после скачка.

Будем рассматривать только вещества, у которых

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_s > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V > 0.$$

Уравнения (1) определяют все возможные типы ударных волн в магнитной гидродинамике.

Чтобы получить кривые  $p_2(V_2)$  типа кривых Гюгонио, необходимо из последнего уравнения исключить  $H_2$  с помощью двух других уравнений. Исключая  $j^2$ , получим

$$\left(p_2 - p_1 + \frac{H_2^2 - H_1^2}{8\pi}\right)(V_1 H_1 - V_2 H_2) = \frac{H_n^2}{4\pi}(H_1 - H_2)(V_1 - V_2). \quad (2)$$

В дальнейшем будем предполагать, что  $H_n \neq 0$ ,  $H_1 \neq 0$ . Существуют три решения уравнения (2), причем можно показать, что для слабых разрывов эти решения действительны и дают три различных кривых Гюгонио  $p_2(V_2)$ , проходящих через точку  $p_1, V_1$ .

Можно показать, однако, что для  $H_1 \neq 0$  уравнение (2) имеет только один действительный корень для достаточно больших  $p_2$ . В этом можно убедиться, разыскивая решение (2) с помощью двух различных итерацион-

ных процессов:

$$H_{2k+1} = \frac{1}{V_2} \left[ V_1 H_1 - \frac{2H_n^2 (H_1 - H_{2k}) (V_1 - V_2)}{8\pi (p_2 - p_1) + H_{2k}^2 - H_1^2} \right]; \quad H_{20} = \frac{V_1}{V_2} H_1; \quad (I)$$

$$H_{2k+1} = \pm \sqrt{-8\pi (p_2 - p_1) + H_1^2 + \frac{2H_n^2 (H_1 - H_{2k}) (V_1 - V_2)}{V_1 H_1 - V_2 H_{2k}}}; \quad (II)$$

$$H_{20} = \pm \sqrt{-8\pi p_2}.$$

Можно показать, что эти процессы сходятся при достаточно большом  $p_2$ . (Отметим, что нельзя пренебрегать  $V_1 H_1$  по сравнению с  $V_2 H_2$ , так как это приведет к неправильным заключениям вблизи  $V_2 = 0$ .)

Согласно <sup>(2)</sup> энтропия растет вблизи  $p_2 = p_1$  с ростом  $p_2$  вдоль каждой из этих трех кривых. Покажем, что вдоль любой из этих кривых Гюгонио энтропия  $S_2$  монотонно растет и что всегда  $p_2 > p_1$ . Доказательство аналогично известному доказательству в газовой динамике <sup>(3)</sup>.

Удобно ввести вспомогательные величины:

$$p_2^* = p_2 + \frac{H_2^2}{8\pi}, \quad p_1^* = p_1 + \frac{H_1^2}{8\pi}.$$

Любой кривой Гюгонио  $p_2(V_2)$  отвечает некоторая кривая  $p_2^*(V_2)$  согласно выбранной ветви  $H_2(p_2, V_2)$ . Линии  $j^2 = \text{const}$  на плоскости  $p_2^*, V_2$  будут просто прямыми, исходящими из точки  $p_1^*, V_1$ .

Рассмотрим функцию Гюгонио

$$\mathcal{H}_+(p_2, V_2) = \varepsilon(p_2, V_2) - \varepsilon(p_1, V_1) + \frac{p_2 + p_1}{2} (V_2 - V_1) + \frac{1}{16\pi} (H_{2+} - H_1)^2 (V_2 - V_1).$$

Здесь значком плюс отмечен тот факт, что мы выбрали определенную ветвь  $H_+(p_2, V_2)$  как решение уравнения (2). Вычисляя дифференциал  $\mathcal{H}_+$ , получим:

$$d\mathcal{H}_+ = T_2 dS_2 + \left[ \frac{p_1^* - p_2^*}{2} dV_2 + \frac{1}{2} (V_2 - V_1) dp_{2+}^* \right] + \frac{1}{8\pi} (H_{2+}^2 - H_1 H_{2+}) dV_2 - \frac{1}{8\pi} H_1 (V_2 - V_1) dH_{2+}. \quad (3)$$

Из уравнений (1) имеем равенства:

$$j_+^2 = \frac{p_{2+}^* - p_1^*}{V_1 - V_2}; \quad H_{2+} = H_1 \frac{H_n^2 - 4\pi j_+^2 V_1}{H_n^2 - 4\pi j_+^2 V_2}. \quad (4)$$

Вычисляя  $dj_+^2$  и  $dH_{2+}$  и подставляя в (3), получим:

$$d\mathcal{H}_+ = T_2 dS_2 + \left[ 1 + \frac{H_1^2 H_n^2}{(H_n^2 - j_+^2 V_2)^2} \right] \left( \frac{p_1^* - p_{2+}^*}{2} dV_2 - \frac{V_2 - V_1}{3} dp_{2+}^* \right). \quad (5)$$

Отсюда заключаем, что вдоль кривой Гюгонио  $dS_2$  не меняет знака, если только соответствующая кривая  $p_{2+}^*(V_2)$  нигде не касается луча  $j^2 = \text{const}$ .

Вдоль кривой  $j_+^2(p_2, V_2) = \text{const}$   $d\mathcal{H}_+ = T_2 dS_2$ , поэтому  $S_2$  и  $\mathcal{H}_+$  имеют экстремум в одних и тех же точках. Кроме этого вдоль этой же кривой

$$\frac{dp_{2+}^*}{dV_2} = -j_+^2 = \left( \frac{\partial p_2}{\partial V_2} \right)_S + \left( \frac{\partial p_2}{\partial S_2} \right)_V \frac{dS_2}{dV_2} + \frac{1}{8\pi} \left( \frac{\partial H_{2+}^2}{\partial V_2} \right)_j.$$

В точке, где  $dS_2/dV_2 = 0$ , получим, используя (4):

$$\frac{d^2 p_{2+}^*}{dV_2^2} = \left( \frac{\partial^2 p_2}{\partial V_2^2} \right)_S + \left( \frac{\partial p_2}{\partial S_2} \right)_V \frac{d^2 S_2}{dV_2^2} + \frac{12\pi H_2^2 + j_+^4}{(H_2^2 - 4\pi j_+^2 V_2)^2} = 0.$$

Используя наши предположения о функции  $p(V, S)$ , заключаем, что точка стационарности  $S_2$  на луче  $j_+^2 = \text{const}$  является максимумом. Так как в точках пересечения луча  $j_+^2 = \text{const}$  с кривой Гюгонио  $\mathcal{H}_+ = 0$ , то  $\mathcal{H}_+$  имеет экстремум между этими точками, следовательно,  $S_2$  имеет в этой же точке максимум. Поэтому точек пересечения не больше одной (не считая точки  $p_1, V_1$ ) и  $dS_2/dV_2 > 0$  в любой такой точке. Это и доказывает невозможность касания кривой Гюгонио лучом.

Так как для малых разрывов  $dS_2 > 0, dj_+^2 > 0$ , то отсюда следует, что и всегда  $dS_2 > 0, dj_+^2 > 0$  вдоль любой кривой Гюгонио. Отсюда следует, что  $p_2 > p_1$  на любом разрыве (так как  $(\partial p / \partial S)_V > 0$ ).

Так как мы показали, что для очень больших  $p_2$  два корня  $H_2(p_2, V_2)$  становятся мнимыми, то две из кривых Гюгонио должны закончиться при конечном  $p_2$  (по предположению  $H_1 \neq 0$ ).

Поступило  
27 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Сыроватский, Усп. физ. наук, **62**, в. 3 (1957). <sup>2</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., 1957. <sup>3</sup> Р. Курант, К. Фридрихс, Сверхзвуковое течение и ударные волны, ИЛ, 1950.



В. П. КОРОБЕЙНИКОВ

# ОДНОМЕРНЫЕ АВТОМОДЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ ПРОВОДЯЩЕГО ГАЗА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 1 IV 1958)

1. Рассмотрим одномерные нестационарные адиабатические движения совершенного электропроводного газа с цилиндрическими и плоскими волнами. Магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено перпендикулярно траекториям движения частиц (в цилиндрическом случае вдоль оси симметрии или по касательным к концентрическим окружностям с центром на этой оси). Проводимость газа считается бесконечной, вязкостью и теплопроводностью пренебрегаем. При сделанных предположениях уравнения движения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= -\frac{1}{\rho} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (\rho + h) + \frac{2h}{r} (1 - n) \right], \quad \frac{d\rho}{dt} = -\rho \left[ \frac{\partial v}{\partial r} + (\nu - 1) \frac{v}{r} \right], \\ \frac{dp}{dt} &= -\gamma \rho \left[ \frac{\partial v}{\partial r} + (\nu - 1) \frac{v}{r} \right], \quad \frac{dh}{dt} = -2h \left[ \frac{\partial v}{\partial r} + (\nu - 1) \frac{nv}{r} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r}$  и т. д.;  $h = \frac{H^2}{8\pi}$ ;  $H$  — напряженность магнитного поля;  $\nu = 2, 1$ ;  $n = 0$  при цилиндрическом магнитном поле,  $n = 1$  при поле, направленном вдоль оси симметрии ( $\nu = 2$ ); остальные обозначения общеприняты. Так как уравнения (1) не содержат никаких размерных постоянных, то движение будет автомодельным <sup>(1)</sup>, если в начальные и граничные условия задачи войдут только две размерные постоянные с независимыми размерностями.

Общая теория неустановившихся автомодельных движений жидкости и газа при отсутствии магнитного поля развита Л. И. Седовым <sup>(1)</sup>. Будем пользоваться обозначениями и терминологией Л. И. Седова.

Пусть среди определяющих параметров имеются две постоянные  $a$  и  $b$  с независимыми размерностями, причем  $[a] = ML^k T^s$ ,  $[b] = LT^{-\delta}$ .

Введем безразмерные переменные

$$v = \frac{r}{t} V, \quad \rho = \frac{a}{r^{k+3} t^s} R, \quad p = \frac{a}{r^{k+1} t^{s+2}} \mathcal{P}, \quad h = \frac{a}{r^{k+1} t^{s+2}} \mathcal{H}, \quad \lambda = \frac{r}{b t^\delta}.$$

В силу автомодельности безразмерные функции  $V, R, \mathcal{P}, \mathcal{H}$  зависят только от одного безразмерного переменного  $\lambda$ . Система уравнений в частных производных (1) эквивалентна следующей системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\lambda \left[ (V - \delta) V + \frac{(\mathcal{H} + \mathcal{P})'}{R} \right] = -V^2 + V + (k + 1) \frac{\mathcal{H} + \mathcal{P}}{R} - \frac{2(1 - n)\mathcal{H}}{R}; \quad (2)$$

$$\lambda \left[ (V - \delta) \frac{R'}{R} + V' \right] = s + (k - \nu + 3) V; \quad (3)$$

$$\lambda \left[ (V - \delta) \frac{\mathcal{P}'}{\mathcal{P}} + \gamma V' \right] = s + 2 + (k + 1 - \gamma \nu) V; \quad (4)$$

$$\lambda \left[ (V - \delta) \frac{\mathcal{H}'}{2\mathcal{H}} + V' \right] = \frac{s + 2}{2} + \left[ \frac{k - 1}{2} + (1 - \nu)n \right] V. \quad (5)$$

Если постоянные  $\gamma$ ,  $\delta$  связаны с  $s$ ,  $k$ ,  $\nu$ ,  $n$  соотношениями

$$2(\gamma\nu - k) = (2 - \nu + \gamma\nu)(\delta + s + 2), \quad (2 - \gamma\nu - 2(1 - \nu)n) = 0,$$

то система (2) — (5) имеет частное решение

$$V = A, \quad \mathcal{P} = B\lambda, \quad \rho = C\lambda, \quad \mathcal{H} = D\lambda,$$

где  $B$  и  $D$  — произвольные положительные постоянные;

$$A = \frac{2}{2 - \nu + \gamma\nu}, \quad C = \frac{k(B + D) - 2(1 - n)D}{A(A - 1)}.$$

Для этого решения размерная скорость зависит линейно от координаты  $r$ . Более общие решения такого типа рассмотрены в работах (2, 3).

Пользуясь законами сохранения и методами теории размерностей (1, 4), можно показать, что уравнения (3) — (5) имеют два алгебраических интеграла:

1) Интеграл адиабатичности (1, 5)

$$\frac{\mathcal{P}}{R^\gamma} = [R(V - \delta)]^{\frac{2 - (\gamma - 1)s + \delta[k + 1 - \gamma(k + 3)]}{\mu}} \lambda^{\frac{[2 + \nu(\gamma - 1)]s + 2(k + 3 - \nu)}{\mu}} \kappa_1. \quad (6)$$

2) Интеграл вмерзженности

$$\frac{V\mathcal{H}}{\lambda^{1-n}R} = [R(V - \delta)]^{\frac{2 - s - \delta(k + 2n + 3)}{2\mu}} \lambda^{\frac{(k + 5)\mu - (\nu - k - 3)[2 - s - \delta(k + 2n + 3)]}{2\mu}} \kappa_2, \quad (7)$$

где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — произвольные постоянные;  $\mu = s + \delta(k + 3 - \nu)$ .

Таким образом решение всех автомодельных задач сводится к интегрированию системы двух обыкновенных уравнений.

Если  $s + 2 - \delta(\nu - 1 - k) = 0$ , то для системы (2) — (5) существует интеграл энергии

$$\lambda^{\nu+2} \left[ (\mathcal{P} + \mathcal{H})V - (V - \delta) \left( \frac{RV^2}{2} + \frac{\mathcal{P}}{\gamma - 1} + \mathcal{H} \right) \right] = \text{const.} \quad (8)$$

В этом случае задача сводится к решению одного уравнения.

При движении газа могут возникнуть ударные волны. Условия на ударных волнах, являющиеся следствиями законов сохранения, для рассматриваемых автомодельных движений могут быть записаны так:

$$\{R(V - \delta)\} = 0, \quad \{\mathcal{H}(V - \delta)^2\} = 0, \quad \{R(V - \delta)V + \mathcal{P} + \mathcal{H}\} = 0, \quad (9)$$

$$\left\{ R(V - \delta) \left( \frac{\mathcal{P}}{R(\gamma - 1)} + \frac{V^2}{2} + \frac{\mathcal{H}}{R} \right) + (\mathcal{P} + \mathcal{H})V \right\} = 0.$$

Здесь учтено, что для скорости ударной волны  $s$  имеется зависимость  $s = \delta r_2/t$ ,  $r_2$  — радиус ударной волны; фигурными скобками обозначена разность значений величин на сторонах поверхности разрыва. Для течений с ударными волнами (9) являются граничными условиями при нахождении функций  $V(\lambda)$ ,  $R(\lambda)$ ,  $\mathcal{P}(\lambda)$ ,  $\mathcal{H}(\lambda)$ .

2. Можно указать следующие автомодельные задачи, решение которых сводится к интегрированию системы (2) — (5).

1) Задача о движении проводящего газа по заданным начальным данным (задача Коши). Из требования автомодельности следует, что начальные распределения (при  $t = 0$ ) будут иметь вид:

$$v_0 = \alpha_1 b^{\frac{1}{\delta}} r^{1 - \frac{1}{\delta}}, \quad \rho_0 = \alpha_2 a b^{\frac{s}{\delta}} r^{-(k + 3 + \frac{s}{\delta})},$$

$$\rho_0 = \alpha_3 a b^{\frac{s+2}{\delta}} r^{-(k + 1 + \frac{s+2}{\delta})}, \quad h_0 = \alpha_4 p_0,$$

где  $\alpha_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) — задаваемые безразмерные постоянные. В плоском случае начальные данные могут терпеть разрыв при  $r = 0$ .

Простейшим примером этой задачи является задача о распадении произвольного разрыва, когда при  $t = 0$  заданы постоянные величины

$$v = v_1, \quad p = p_1, \quad \rho = \rho_1, \quad h = h_1 \quad \text{для } r < 0;$$

$$v = v_2, \quad p = p_2, \quad \rho = \rho_2, \quad h = h_2 \quad \text{для } r > 0;$$

скорости  $v_1$  и  $v_2$  направлены навстречу друг другу, их разности велики по модулю. В результате распада произвольного разрыва в обе стороны распространяются ударные волны, которые движутся с постоянной скоростью и имеют постоянную интенсивность.

Пользуясь условиями (9), можно рассчитать все характеристики возникающего движения. Движение такого рода может, например, возникнуть при столкновении космических газовых масс. Подробное решение этой задачи при  $h = 0$  дано в (7).

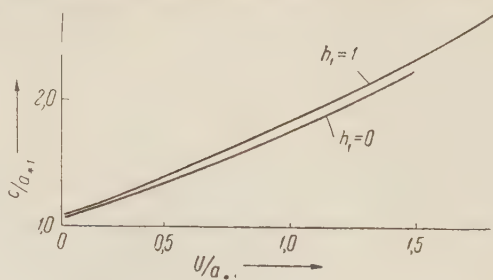


Рис. 1

2) Задача о движении плоского или цилиндрического (проводящего) поршня в газе. В начальный момент времени  $v_1 = 0$ ,  $p_1$ ,  $\rho_1$  и  $h_1$  постоянны, а поршень начинает двигаться с постоянной скоростью  $U$ . Задача автомодельна.

Рассмотрим решение для плоского поршня. Впереди поршня по газу распространяется ударная волна с постоянной скоростью  $c$ . В области движения за фронтом ударной волны  $v = v_2 = U$ ;  $p = p_2$ ,  $\rho = \rho_2$ ,  $h = h_2$  — постоянные величины.

Используя условия на ударной волне (9), можно найти зависимость  $c$ ,  $p$ ,  $\rho$ ,  $h$  от скорости поршня  $U$  и  $p_1$ ,  $\rho_1$ ,  $h_1$ . На рис. 1 представлена зависимость  $c/a_{*1}$  от  $U/a_{*1}$  при  $\gamma = 1,4$  и  $h_1/p_1 = 0$ ,  $h_1/p_1 = 1$ , где  $a_{*1}^2 = \frac{\gamma p_1}{\rho_1} + \frac{2h_1}{\rho_1}$ .

3) Задача о сильном взрыве (электрический разряд). В момент  $t = 0$  в покое газе происходит мгновенное выделение конечной энергии  $E_0$  вдоль прямой, т. е. происходит взрыв.  $E_0$  рассчитана на единицу длины. Этот взрыв можно рассматривать как электрический разряд большой интенсивности в газе, происходящий вдоль прямой. Начальная плотность и напряженность магнитного поля переменны

$$\rho_1 = A_1 r^{-\omega}, \quad h_1 = B_1 r^{-2}, \quad \omega < 3.$$

Для сильного взрыва влиянием начального давления  $p_1$  можно пренебречь (1). Заметим, что при любом постоянном  $p_1$  указанное значение  $h_1$  при цилиндрическом поле удовлетворяет уравнению равновесия  $\frac{\partial}{\partial r}(p + h) + \frac{2h}{r} = 0$ .

В этой задаче существует интеграл энергии (8), т. е. ее решение сводится к интегрированию одного обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка.

По аналогии с (1) возможны также постановки автомодельных задач о детонации и горении в газе при наличии магнитного поля. При  $\gamma = 2$  можно дать постановки автомодельных задач с магнитными силовыми линиями, имеющими форму винтовых линий.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
28 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, 4-е изд., М., 1957.  
<sup>2</sup> А. Г. Куликовский, ДАН, 115, № 4 (1957). <sup>3</sup> И. М. Яворская, ДАН, 115, № 4 (1957). <sup>4</sup> В. П. Коробейников, ДАН, 104, № 4 (1955). <sup>5</sup> М. Л. Лидов, ДАН, 103, № 1 (1955). <sup>6</sup> F. Hoffmann, E. Teller, Phys. Rev., 80, 692 (1950). <sup>7</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 2-е изд., М., 1954.





Н. П. БОГАЧЕВ, С. А. БУНЯТОВ, Ю. П. МЕРЕКОВ и В. М. СИДОРОВ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОТОНОВ  
С ЭНЕРГИЕЙ 9 БЭВ СО СВОБОДНЫМИ И СВЯЗАННЫМИ  
НУКЛОНАМИ В ФОТОЭМУЛЬСИИ\***

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 5 VI 1958)

Эмульсионная камера из 100 слоев эмульсии типа НИКФИ-Р толщиной  $\sim 450 \mu$  и площадью  $10 \times 10 \text{ см}^2$  была облучена на синхрофазотроне протонами с энергией 9 Бэв. Эмульсионные слои просматривались вдоль следов первичных протонов. На длине 485 м было найдено 1308 случаев взаимодействия протонов с ядрами (рассеяния на угол, меньший  $5^\circ$ , в это число не включены), из которых 178 событий были отнесены к случаям взаимодействия протонов с нуклонами в фотоэмульсии. Случаи взаимодействия первичных протонов со свободными протонами и протонами, связанными в ядрах, выделялись на основе следующих критериев: а) четное число лучей; б) отсутствие электрона, выходящего из центра звезды; в) пробег вторичной частицы, за исключением протонов из актов упругого ( $p-p$ )-рассеяния, мезонов и гиперонов, должен превышать 4 мм, что позволяет исключить случаи взаимодействия, в которых присутствуют частицы испарения; г) углы испускания и энергии вторичных частиц не должны противоречить кинематике столкновения протона с покоящимся протоном. Случай считался столкновением протона с квазисвободным нейтроном, если звезда имела нечетное число лучей и удовлетворяла критериям в) и г) для отбора ( $p-p$ )-событий.

Таким образом было отобрано 115 случаев, подобных ( $p-p$ )-взаимодействиям, и 63 случая, подобных ( $p-n$ )-взаимодействиям, ниже называемых ( $p-p$ )- и ( $p-n$ )-событиями. Принимая число столкновений протонов с квазисвободными протонами в ядре равным числу столкновений с квазисвободными нейтронами и исключая случаи упругого ( $p-p$ )-рассеяния, можно получить в качестве приближенной оценки сечения неупругого ( $p-p$ )-взаимодействия при 9 Бэв величину  $\sim 30 \text{ мб}$ . При этом содержание водорода в эмульсии было вычислено по данным М. Ф. Родичевой и работы <sup>(1)</sup>. Из работ <sup>(2-11)</sup> и из приведенной оценки следует, что сечение неупругого ( $p-p$ )-взаимодействия практически не меняется в области от 1 до 9 Бэв. Результаты работ <sup>(11-14)</sup>, относящиеся к космическим лучам, также указывают на то, что сечение неупругого ( $p-p$ )-взаимодействия, по-видимому, остается постоянным и в области более высоких энергий.

Из 115 ( $p-p$ )-событий 11 случаев были отнесены к упругому ( $p-p$ )-рассеянию на водороде в эмульсии. Для отождествления этих случаев определялись следующие величины: а) угол между направлением движения первичного протона и плоскостью рассеяния (угол некомпланарности); б) для меньшего угла рассеяния — разность между измеренным углом и углом, который по кинематике соответствует большому углу рассеяния; в) для большего угла рассеяния — разность между измеренным углом и углом, который по кинематике соответствует наблюдаемой энергии протона отдачи. Если эти величины не превышали ошибок измерения соответствующим

\* Доложено на сессии ученого совета Объединенного института ядерных исследований в мае 1958 г.

щих углов (в данном случае  $\leq 1^\circ$ ), событие считалось упругим (р — р)-рассеянием.

Дифференциальные сечения упругого (р — р)-рассеяния из полученных данных не могут быть оценены вследствие недостаточной статистики; следует однако отметить, что углы рассеяния в системе центра инерции для всех случаев (р — р)-рассеяния не превышают  $22^\circ$ , т. е. меньше угла, соответствующего, например, первому дифракционному минимуму для модели черного шарика с радиусом  $1 \cdot 10^{-13}$  см.

Для определения полного сечения упругого (р — р)-рассеяния была найдена эффективность регистрации случаев упругого рассеяния в зависимости

Таблица 1

Распределение (р — р)- и (р — п)-событий по числу всех лучей и числу быстрых лучей

n или $n_s$	(р — р)		(р — п)	
	$N(n)$	$N(n_s)$	$N(n)$	$N(n_s)$
0	—	0	—	7
1	—	23	24	18
2	52	33	—	8
3	—	17	29	22
4	44	23	—	3
5	—	3	8	4
6	8	5	—	1
7	—	—	2	0
Среднее число лучей на звезду	$3,15 \pm 0,12$	$2,7 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$

упругого сечений, приводит к величине  $\sim 40$  мб.

Распределения  $N(n)$  и  $N(n_s)$  неупругих (р — р)-событий и (р — п)-событий по числу всех лучей  $n$  и числу быстрых частиц  $n_s$  в звезде представлены в табл. 1 ( $n_s$  — число частиц с ионизацией  $\leq 1,4 I_{\text{плато}}$ ). Сравнение этих данных с результатами работ (10, 11) показывает, что среднее число заряженных частиц, испускаемых в (р — р)-взаимодействии с изменением энергии падающего протона от 3 до 9 Бэв растет довольно медленно. Среднее число быстрых заряженных частиц, испускаемых в (р — р)-событиях, при энергии 9 Бэв заметно меньше соответствующей величины  $\bar{n}_s = 3,4 \pm 0,1$  для взаимодействия протон — ядро (15).

Угловые распределения всех заряженных частиц и быстрых заряженных частиц в лабораторной системе показаны на рис. 1, где по оси абсцисс отложен косинус угла, образуемого направлением движения частицы с направлением движения первичного протона, а по оси ординат — относительное число  $f(\cos \theta)$  частиц, испускаемых в данном интервале  $\cos \theta$ . Угловые распределения заряженных частиц от (р — р)- и (р — п)-событий в пределах статистических ошибок совпадают (рис. 1 А). Половина вторичных частиц испускается в телесном угле  $18,5 \pm 1,4^\circ$  для (р — р)-событий и  $18,5 \pm 1,8^\circ$  для (р — п)-событий. Угловые распределения лучей в неупругих (р — р)-событиях для разных  $n$  (рис. 1 Б) в пределах ошибок также не отличаются.

Угловые распределения быстрых заряженных частиц в (р — р)- и (р — п)-событиях одинаковы. На рис. 1 В эти распределения сравниваются с угловым распределением быстрых частиц от взаимодействия протона со сложным ядром (15). Из этого сравнения видно, что в столкновениях протон — нуклон вторичные быстрые частицы сосредоточены в более узком интервале углов, чем при соударении протона со сложным ядром. В первом случае отношение вперед — назад чисел быстрых заряженных частиц составляет



$51 \pm 8$ ; во втором случае  $19 \pm 3$ . Такое различие в угловых распределениях (и в средних числах быстрых заряженных частиц) может быть связано с развитием каскада внутри ядра.

Следы всех вторичных частиц из (p — p)- и (p — n)-событий были продолжены до остановки, выхода из камеры, распада или вторичного взаимодействия. В (p — p)-событиях из 21 следа частиц, остановившихся в ка-

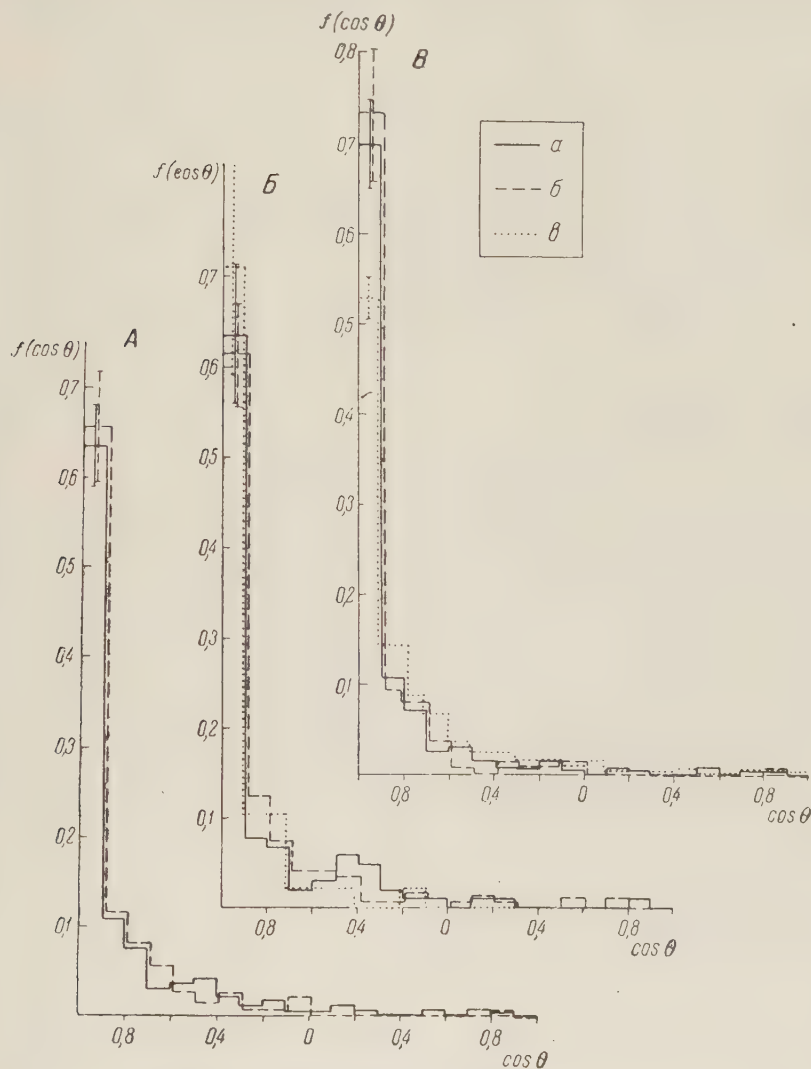


Рис. 1. А — угловые распределения заряженных частиц от (p — p)- и (p — n)-событий: а — (p — p) (328 частиц), б — (p — n) (165 частиц). Б — угловые распределения заряженных частиц от (p — p)-событий: а —  $n = 2$  (52 события), б —  $n = 4$  (44 события), в —  $n = 6$  (8 событий). В — угловые распределения быстрых заряженных частиц: а — (p — p) (277 частиц), б — (p — n) (138 частиц), в — p-ядро ( $^{15}$ ) (845 частиц)

мере, 15 оказались следами протонов и 6 следами  $\pi$ -мезонов. В (p — n)-событиях остановилось в камере 4 протона и 4  $\pi$ -мезона. Найден один случай образования в (p — p)-событии  $\Sigma^+$ -гиперона, распадающегося по схеме  $\Sigma^+ \rightarrow p + \pi^+$ .

Средний свободный пробег для ядерного взаимодействия быстрых вторичных частиц из (p — p)-событий равен  $(34 \pm 6)$  см и из (p — n)-событий  $(28 \pm 7)$  см. Эти величины не отличаются от свободных пробегов для взаимодействия протонов и  $\pi$ -мезонов с энергиями от 1 до 6 Бэв, а также от предва-

рительной величины пробега для протонов с энергией 9 Бэв, сообщавшейся в работе (<sup>15</sup>). По данным настоящей работы средний свободный пробег для взаимодействия протонов с энергией 9 Бэв с ядрами в фотоэмульсии равен  $(37,1 \pm 1,0)$  см.

Используя зависимость  $n_s$  от энергии первичных протонов (см. (<sup>15</sup>)) и аналогичные данные для  $\pi$ -мезонов (<sup>16-18</sup>), можно оценить среднюю кинетическую энергию быстрых частиц, вызывающих вторичные взаимодействия. Для частиц, испущенных под углами меньше  $10^\circ$  (л. с.) с направлением движения первичного протона половина вторичных звезд вызвана такими частицами, вторичные звезды имеют  $\bar{n}_s = 2,1 \pm 0,3$ . Средняя кинетическая энергия этих частиц равна 6—7 Бэв, если они являются протонами и около 5 Бэв, если они  $\pi$ -мезоны. Частицы, испущенные под углами больше  $10^\circ$  образуют звезды с  $n_s = 0,3 \pm 0,1$ .

Представляет интерес сравнение описанных результатов с расчетами по статистической теории множественного образования частиц (<sup>19, 20</sup>). Такое сравнение будет проведено в другой работе.

Авторы выражают благодарность проф. В. И. Векслеру за внимание к работе, а также проф. В. П. Дзелепову и Р. М. Рындину за обсуждение результатов.

Объединенный институт  
ядерных исследований

Поступило  
3 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. Г. Браднэ, Л. Г. Кривенцова, Отчет Объединен. инст. ядерн. ис-след., 1958.
- <sup>2</sup> Н. П. Богачев, ДАН, **108**, 806 (1956).
- <sup>3</sup> В. П. Дзелепов, В. И. Москалев, С. В. Медведь, ДАН, **104**, 380 (1955).
- <sup>4</sup> W. B. Fowler et al., Phys. Rev., **103**, 1489 (1956).
- <sup>5</sup> F. F. Chen et al., Phys. Rev., **103**, 211 (1956).
- <sup>6</sup> L. W. Smith et al., Phys. Rev., **97**, 1186 (1955).
- <sup>7</sup> P. J. Duke et al., Phil. Mag., **2**, 204 (1957).
- <sup>8</sup> I. S. Hughes et al., Phil. Mag., **2**, 215 (1957).
- <sup>9</sup> B. Cork, Phys. Rev., **107**, 859 (1957).
- <sup>10</sup> R. Cester et al., Phys. Rev., **103**, 1443 (1956).
- <sup>11</sup> R. W. Wright et al., Phys. Rev., **100**, 1802 (1955).
- <sup>12</sup> Р. Б. Бегжанов, ЖЭТФ, **34**, 775 (1958).
- <sup>13</sup> К. И. Алексеева, Н. Л. Григоров, ДАН, **117**, 593 (1957).
- <sup>14</sup> А. Е. Вреннер, R. W. Williams, Phys. Rev., **106**, 1020 (1957).
- <sup>15</sup> Н. П. Богачев, Ван-Шу-фень и др., Атомная энергия, **4**, 281 (1958).
- <sup>16</sup> Л. С. Дулькова и др., ДАН, **107**, 43 (1956).
- <sup>17</sup> W. D. Walker et al., Phys. Rev., **98**, 1416 (1955).
- <sup>18</sup> C. Beson et al., Nuovo Cim., **6**, 1168 (1957).
- <sup>19</sup> См. напр., С. З. Беленький, В. М. Максименко, А. И. Никишов, И. Л. Розенталь, Усп. физ. наук, **62**, 1 (1957).
- <sup>20</sup> В. С. Барашенков, Б. Д. Барбашов, Э. В. Бубелев, Nuovo Cim., **7**, Suppl. **1**, 117 (1958).

Н. Н. ДЕЛЯГИН и В. С. ШПИНЕЛЬ

## РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ ГАММА-КВАНТОВ НА ЯДРАХ $Mg^{24}$

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 18 III 1958)

В последние годы явление резонансного рассеяния  $\gamma$ -квантов успешно применяется для измерения коротких времен жизни ( $10^{-10}$  сек. и короче) возбужденных состояний ядер (<sup>1</sup>). Эффективное сечение этого процесса пропорционально ширине возбуждаемого уровня, поэтому область применимости метода не ограничена со стороны коротких времен жизни.

В настоящей работе исследовалось резонансное рассеяние  $\gamma$ -квантов, сопровождающих распад  $Na^{24} \rightarrow Mg^{24}$  на ядрах  $Mg^{24}$  с целью измерения времени жизни первого возбужденного состояния ядра  $Mg^{24}$  с энергией 1,37 Мэв. При излучении и при поглощении часть энергии кванта 1,37 Мэв теряется вследствие отдачи ядер. Эта потеря энергии относительно невелика (в данном случае она составляет 84 эв); однако она много больше ширины возбуждаемого уровня. Для того чтобы имело место резонансное рассеяние, необходимо восстановить энергию квантов до резонансной. Такое восстановление энергии в данном случае происходит благодаря наличию в схеме распада  $Na^{24} \beta - \gamma$ -каскада, предшествующего испусканию кванта 1,37 Мэв. После испускания  $\beta$ -частицы и первого  $\gamma$ -кванта (2,75 Мэв) возбужденное ядро  $Mg^{24}$  приходит в движение, и испускание кванта 1,37 Мэв происходит уже из движущегося ядра. Вследствие эффекта Доплера энергия кванта меняется на величину

$$\delta E = E_0 \frac{v}{c} \cos \vartheta, \quad (1)$$

где  $E_0 = 1,37$  Мэв,  $v$  — скорость ядра отдачи,  $\vartheta$  — угол между направлением вылета  $\gamma$ -кванта и движения ядра. При этом для некоторой части  $\gamma$ -квантов энергия восстанавливается до резонансного значения.

Для того чтобы такой механизм восстановления энергии имел место, необходимо, чтобы время свободного пробега ядер отдачи было достаточно большим: квант 1,37 Мэв должен быть испущен до того, как атом отдачи теряет свою скорость вследствие соударений с соседними атомами вещества источника. Это условие выполняется только в газообразном источнике, поэтому в данном эксперименте источником  $\gamma$ -квантов служили пары радиоактивного натрия, полученные нагреванием металлического натрия до температуры 800—900°.

Эффективное сечение резонансного рассеяния в данном случае имеет вид (<sup>2</sup>)

$$\sigma = \frac{2I_1 + 1}{2I_0 + 1} \frac{h^2 c^2}{4E_0} \Gamma f(E_0), \quad (2)$$

где  $I_0$  и  $I_1$  — спины основного и возбужденного состояний ядра;  $\Gamma$  — ширина возбуждаемого уровня;  $f(E_0)$  — функция распределения падающих квантов по энергии («микроспектр»), рассчитанная для резонансной энергии  $E_0$ . Поскольку конечное распределение ядер отдачи по скоростям зависит от распределения по скоростям ядер отдачи после  $\beta$ -распада, форма микроспектра будет зависеть от варианта теории  $\beta$ -распада. Вариант теории  $\beta$ -распада неизвестен, и это вносит некоторую неопределенность в расчет эффективного сечения. Однако эта неопределенность составляет лишь несколько процентов и в данном эксперименте не существенна. На рис. 1 изображен микроспектр падающих квантов в случае скалярного варианта теории  $\beta$ -распада.

Ширина (а следовательно и время жизни) уровня определяется сравне-



нием экспериментально измеренного эффективного сечения с рассчитанным по формуле (2). Измерения производились на установке, аналогичной уже применявшейся ранее для измерения резонансного рассеяния  $\gamma$ -квантов (3). Металлический натрий, облученный на реакторе тепловыми нейтронами, помещался в стальной контейнер, из которого затем откачивался воздух. Плотно закрытый контейнер нагревался до температуры 800—900°. Изме-

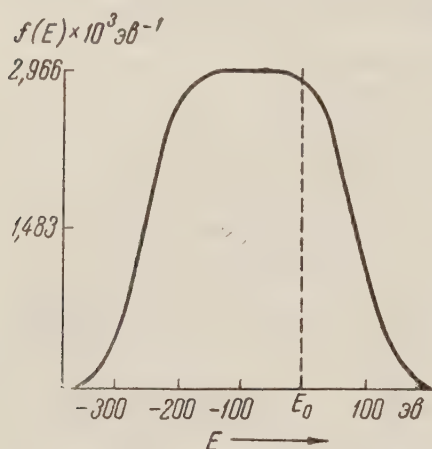


Рис. 1. Микроспектр падающих квантов ( $E_0 = 1,37$  Мэв), рассчитанный в предположении скалярного варианта теории  $\beta$ -распада

рение температуры осуществлялось с помощью термпары. Рассеиватель представлял собой полый магниевый цилиндр высотой 40 см, диаметром 44 см и толщиной 1,2 см. Для сравнения применялся алюминиевый рассеиватель аналогичных размеров. Во время измерений магниевый и алюминиевый рассеиватели заменялись каждые 5 мин. Рассеянные кванты детектировались кристаллом NaJ(Tl) высотой и диаметром 4 см и фотоумножителем ФЭУ-29 в соединении с анализатором импульсов. Окно анализатора устанавливалось на фотопик 1,37 Мэв. От непосредственного излучения источника детектор был защищен свинцовым конусом высотой 35 см. Скорость счета резонансного рассеяния в начале измерений при температуре 860° составляла в среднем 20 импульсов в

минуту. Резонансный эффект увеличивался с ростом температуры, поскольку при этом увеличивается масса паров натрия. Измеренная зависимость эффекта от температуры точно согласуется с теоретически рассчитанной.

Измеренное эффективное сечение резонансного рассеяния оказалось равным  $(1,14 \pm 0,23) 10^{-26}$  см<sup>2</sup>, что дает для времени жизни 1,37 Мэв возбужденного состояния  $Mg^{24}$  величину

$$\tau = (1,7 \pm 0,4) 10^{-12} \text{ сек.} \quad (3)$$

В последнее время получены данные (4), свидетельствующие в пользу ротационной природы первого возбужденного состояния  $Mg^{24}$ . Это позволяет определить из измеренного времени жизни величину квадрупольного момента  $Q_0$  и параметр деформации  $\beta$  ядра  $Mg^{24}$  по формулам (5)

$$B(E2) = \frac{e^2 Q_0^2}{16\pi}, \quad Q_0 = \frac{3}{(5\pi)^{1/2}} z R_0^2 \beta (1 + 0,16\beta), \quad (4)$$

где  $B(E2)$  — приведенная вероятность электрического квадрупольного перехода 1,37 Мэв;  $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$  см. Отсюда квадрупольный момент получается равным 0,7 барн, а параметр деформации  $\beta = 0,59$ , что превосходит параметры деформации вытянутых ядер в районе редких земель. Если предположение о ротационной природе первого возбужденного состояния  $Mg^{24}$  справедливо, то это ядро оказывается сильно деформированным, несмотря на то, что оно расположено сравнительно близко от заполненных нуклонных оболочек.

Поступило  
11 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. С. Желепов, Усп. физ. наук, 62, в. 1, 3 (1957). <sup>2</sup> Н. Schorрer, Zs. f. Phys., 144, 476 (1956). <sup>3</sup> F. R. Metzger, Phys. Rev., 101, 286 (1956); 103, 983 (1956). <sup>4</sup> Л. И. Пекер, Л. В. Густова, О. В. Чубинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 1013 (1957); Б. Л. Бирбраир, ЖЭТФ, 33, 1235 (1957). <sup>5</sup> К. Alder, A. Bohr, T. Niiss, B. Mottelson, A. Winter, Rev. Mod. Phys., 28, 432 (1956).

Б. В. МЕДВЕДЕВ и М. К. ПОЛИВАНОВ

# ОБ ОДНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИНДЕФИНИТНОЙ МЕТРИКИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 18 III 1958)

В предыдущей работе Н. Н. Боголюбова и нашей <sup>(1)</sup> был предложен метод использования индефинитной метрики в задачах квантовой теории поля. Целью настоящей заметки является пояснить смысл предложенного приема путем рассмотрения некоторой аналогии, построенной в рамках классической теории поля.

Рассмотрим два классических поля, например, комплексное поле  $\psi(x)$  и вещественное  $\chi(x)$  с лагранжианом взаимодействия:

$$\mathcal{L}_{\text{int}} = g \int \dot{\bar{\psi}}(x) \psi(x) \chi(x) dx. \quad (1)$$

Поле  $\psi(x)$  будем считать настоящим физическим полем, а поле  $\chi(x)$  фиктивным (в смысле <sup>(1)</sup>) \* и представим его в виде разложения

$$\chi(x) = \sum_{(n)} c_n \chi_n(x). \quad (2)$$

Очевидно, что аналогом «полей с индефинитной нормой» в классической теории будут поля с отрицательной энергией или, что то же самое, поля с обратным знаком у лагранжиана свободного поля. В соответствии с этим мы запишем теперь полный лагранжиан так:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \int dx \{ \partial_\mu \dot{\bar{\psi}}(x) \partial^\mu \psi(x) - M^2 \dot{\bar{\psi}}(x) \psi(x) \} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{(n)} \varepsilon_n \int dx \{ \partial_\mu \varphi_n(x) \partial^\mu \varphi_n(x) - m_n^2 \varphi_n^2(x) \} + \\ & + g \sum_{(n)} c_n \int \dot{\bar{\psi}}(x) \psi(x) \varphi_n(x) dx \end{aligned} \quad (3)$$

(мы обозначили через  $M$  массу поля  $\psi(x)$  и через  $m_n$  — массы фиктивных полей  $\varphi_n(x)$ ), где  $\varepsilon_n = \pm 1$ ; полям с  $\varepsilon_n = -1$  соответствовала бы в квантовой теории индефинитная метрика.

Варьирование (3) даст

$$(\square - M^2) \psi(x) = -g \sum_{(n)} c_n \varphi_n(x) \psi(x) = -J(x), \quad (4,1)$$

$$(\square - m_n^2) \varphi_n(x) = -g c_n \varepsilon_n \dot{\bar{\psi}}(x) \psi(x) = -j_n(x). \quad (4,2)$$

Действуя теперь как при обычном выводе формализма Янга — Фелдмана, можем переписать (4,2) в интегральной форме:

\* Можно было бы, конечно, считать, что поле  $\chi(x)$  содержит и «физическую» составляющую  $\varphi(x)$ . Тогда мы пришли бы к модели теории поля с обычным тройным взаимодействием.

$$\varphi_n(x) = \varphi_n^{\text{in}}(x) - \int D_{m_n}^{\text{ret}}(x - x') j_n(x') dx' \quad (5,1)$$

или

$$\varphi_n(x) = \varphi_n^{\text{out}}(x) - \int D_{m_n}^{\text{adv}}(x - x') j_n(x') dx', \quad (5,2)$$

где, как обычно, падающие поля  $\varphi_n^{\text{in}}(x)$  подчиняются свободным уравнениям и совпадают с  $\varphi_n(x)$  при  $t \rightarrow -\infty$ , а уходящие поля  $\varphi_n^{\text{out}}(x)$  при  $t \rightarrow +\infty$ . Складывая и вычитая эти уравнения и вводя симметричные функции Грина  $\bar{D}_n(x)$  и перестановочные функции Паули — Иордана  $D_n(x)$ , для полей с массами  $m_n$  с помощью обычных соотношений

$$D_{m_n}^{\text{ret}}(x) = \bar{D}_n(x) + \frac{1}{2} D_n(x); \quad D_{m_n}^{\text{adv}}(x) = \bar{D}_n(x) - \frac{1}{2} D_n(x) \quad (6)$$

получим вместо (5)

$$v_n(x) \equiv \frac{\varphi_n^{\text{out}}(x) + \varphi_n^{\text{in}}(x)}{2} = \frac{1}{2} \int D_n(x - x') j_n(x') dx'; \quad (7,1)$$

$$u_n(x) \equiv \frac{\varphi_n^{\text{out}}(x) - \varphi_n^{\text{in}}(x)}{2} = \int \bar{D}_n(x - x') j_n(x') dx' - \varphi_n(x). \quad (7,2)$$

В соответствии с намеченной в (1) программой мы хотим, чтобы фиктивные поля, если бы и несли энергию, импульс и другие динамические характеристики, то, во всяком случае, не могли бы обмениваться ими за все время соударения с физическими полями. Иными словами, мы хотим, чтобы асимптотические значения при  $t = +\infty$  и при  $t = -\infty$  таких динамических характеристик фиктивных полей  $\varphi_n(x)$  совпадали бы друг с другом. Но все такие характеристики (мы, конечно, считаем, что при  $t \rightarrow \pm\infty$  взаимодействие выключается с помощью адиабатической гипотезы) будут при  $t = \pm\infty$  выражаться в виде сумм (интегралов) членов вида  $\varphi_n^{\text{out}}(x) \varphi_n^{\text{out}}(x')$  и, соответственно,  $\varphi_n^{\text{in}}(x) \varphi_n^{\text{in}}(x')$ .

Поэтому, чтобы удовлетворить нашему требованию, достаточно наложить условие

$$\varphi_n^{\text{out}}(x) \varphi_n^{\text{out}}(x') - \varphi_n^{\text{in}}(x) \varphi_n^{\text{in}}(x') = 0. \quad (8)$$

Подставляя в (8) вместо  $\varphi_n^{\text{in}}(x)$ ,  $\varphi_n^{\text{out}}(x)$  введенные в (7) поля  $u_n(x)$  и  $v_n(x)$ , мы приходим к равносильному (8) условию

$$u_n(x) v_n(x') + v_n(x) u_n(x') = 0. \quad (9)$$

Итак, чтобы удовлетворить тому требованию, чтобы энергия и т. п. не передавалась бы нефизическим полям, достаточно потребовать, чтобы \*

$$u_n(x) = \frac{\varphi_n^{\text{out}}(x) + \varphi_n^{\text{in}}(x)}{2} = 0 \quad (9a)$$

или

$$v_n(x) = \frac{\varphi_n^{\text{out}}(x) - \varphi_n^{\text{in}}(x)}{2} = 0. \quad (9b)$$

Возвращаясь теперь к уравнениям (7), видим, что условия (9a) и (9b) оказываются принципиально совершенно различного характера. Действительно, условие (9b) требует обращения в нуль стоящего в правой части (7,1) интеграла от физических полей  $\psi(x)$ . Поэтому оно оказывается условием, налагаемым и на физическую часть системы, и ясно, что его выполнения можно добиться лишь при наличии у физической части системы некоторых особых свойств. Напротив, условие (9a) не налагает на физиче-

\* На самом деле необходимо было бы требовать не выполнения (9) во всех точках, но только обращения в нуль определенного рода интегралов от сумм членов такого вида. Поскольку эти линейные комбинации были бы довольно многообразны, то детальный анализ вопроса о существовании такой возможности был бы достаточно сложным.



скую часть системы никаких ограничений. Благодаря тому, что в правой части (7,2) стоит кроме интеграла от физических полей  $\psi(x)$  еще и нефизическое поле  $\varphi_n(x)$ , мы для любых  $\psi(x)$  всегда можем удовлетворить (9а) за счет выбора  $\varphi_n(x)$  — уравнения (7,2) будут тогда просто определять нефизические поля  $\varphi_n(x)$  через интегралы от физических полей. Итак, мы всегда можем наложить на систему условие (9а), не опасаясь возникновения каких-либо противоречий\*.

Воспользовавшись этим обстоятельством, мы наложим условие (9а), чтобы вовсе исключить нефизические поля  $\varphi_n(x)$  и работать в дальнейшем только с одним физическим полем  $\psi(x)$ . Мы придем тогда к лагранжиану взаимодействия

$$\mathcal{L}_{\text{int}} = g^2 \int \psi(x) \dot{\bar{\psi}}(x) K(x-x') \psi(x') \dot{\bar{\psi}}(x') dx dx' \quad (10)$$

и уравнениям движения

$$(\square - M^2) \psi(x) = -g^2 \int dx' \dot{\bar{\psi}}(x') \psi(x) K(x-x') \psi(x), \quad (11)$$

где ядро

$$K(x-x') = \sum_{(n)} \varepsilon_n c_n^2 \bar{D}_n(x-x') \quad (12)$$

выражается в виде суммы (или интеграла, если ввести непрерывное многообразие фиктивных полей) от симметричных гриновских функций  $\bar{D}_n(x-x')$  с различными массами  $m_n$ . Ясно, что, распоряжаясь должным образом коэффициентами  $c_n$  и знаковыми множителями  $\varepsilon_n$ , мы можем сделать  $K(x)$  либо сингулярным, либо в желательной степени регулярным. Последнее возможно, конечно, только за счет допущения «индефинитной метрики». В случае непрерывного спектра масс мы получим вместо (12)

$$K(x-x') = \int_0^\infty d(m^2) \rho(m^2) D_m(x-x'), \quad (13)$$

где спектральная функция  $\rho(m^2)$  не обязана, в силу сделанных замечаний, быть положительной.

Таким образом, мы видим, что, исключая нефизические поля  $\varphi_n(x)$  из первоначально локального лагранжиана (1) с помощью условия (9а), мы приходим к теории типично нелокального вида. Этот результат совершенно естественен — можно установить прямую аналогию между ним и попытками ряда авторов\*\* исключить за счет требования пользоваться только полусуммами запаздывающих и опережающих потенциалов из электродинамики<sup>1</sup> всякое понятие о фотонах, сформулировав ее как чистую теорию дальнего действия. Полученное (ядро (12) или (13)) не является произвольной функцией  $(x-x')^2$ , поскольку, в силу свойств функций  $\bar{D}_m(x)$ , оно, во всяком случае, ограничено требованием

$$K((x-x')^2) = 0 \quad \text{для } (x-x')^2 < 0.$$

Подчеркнем, что нелокальный характер уравнений (11) существенным образом связан с наложенным нелокальным условием (9а). Действительно,

\* Заметим здесь, что если бы мы попытались добиться не отсутствия обмена энергией и т. п. нефизических состояний с физическими, а отсутствия у нефизических состояний энергии и т. п., то для этого потребовалось бы наложить одновременно оба условия (9а) и (9б). В свете сказанного ясно, что это не привело бы к противоречию только если бы физическая часть системы обладала особыми свойствами.

\*\* См., например, (2), где имеются ссылки на многочисленную предыдущую литературу, начиная с работ Ритца и Эйнштейна.

поскольку функции  $\bar{D}$  являются функциями Грина уравнения Клейна — Гордона, то могло бы показаться, что, дифференцируя (11) должное число раз, можно было бы, во всяком случае для конечного числа фиктивных полей, вернуться к дифференциальному уравнению. Однако на такое уравнение оказались бы наложенными нелокальные граничные условия, и теория осталась бы нелокальной.

Заметим, что при переходе от рассмотренного здесь классического примера к квантовому случаю возникает один существенно новый момент. Как мы показали, нелокальная теория может быть получена из локальной при наложении некоторых дополнительных условий на полевые величины. В квантовой теории эти условия можно в принципе накладывать или на операторы поля, или, как дополнительное условие Лоренца в электродинамике, рассматривать их как условия на допустимые амплитуды состояния. При обычном построении нелокальных теорий всегда избирался первый путь. Но накладывая на операторы поля дополнительные условия, мы всегда рискуем войти в конфликт с перестановочными соотношениями. Именно в этом обстоятельстве мы усматриваем главную причину неудач рассматривавшихся нелокальных теорий; не случайно, например, что трудности варианта Кристенсена — Моллера — Блоха <sup>(3)</sup> оказались связанными как раз с некоммутативностью операторов поля.

Общая идея метода, предложенного в <sup>(1)</sup>, как раз и состоит в том, что должен быть избран второй путь, не приводящий <sup>(1)</sup> к подобного рода трудностям. Поэтому можно надеяться, что предложенный в <sup>(1)</sup> метод даст, в частности, возможность построить непротиворечивую теорию с нелокальным взаимодействием. В этой связи нам хотелось бы отметить, что в последнее время появляются и некоторые экспериментальные указания на необходимость ввести нелокальное взаимодействие. Так, Ли и Янг <sup>(4)</sup> обнаружили недавно, что экспериментальное значение параметра Мишеля при распаде  $\mu$ -мезона может быть легко объяснено, если ввести нелокальное ядро в четырехфермионное взаимодействие, причем обязательно включающее соответствующие полям с indefinitной метрикой отрицательные коэффициенты  $c_n$ .

В заключение мы выражаем благодарность Н. Н. Боголюбову за ценные советы при выполнении этой работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
8 III 1958

Объединенный институт ядерных исследований

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, Б. В. Медведев, М. К. Поливанов. Научн. докл. высш. школы, сер. физ.-матем., № 1 (1958). <sup>2</sup> J. A. Wheeler, R. P. Feynman, Rev. Mod. Phys., 17, 157 (1945); 21, 425 (1949). <sup>3</sup> C. Kristensen, C. Möller, Dan. Mat. Fys. Medd., 27, № 8 (1952). <sup>4</sup> T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev., 108, 1611 (1957).

В. М. ФРИДКИН

# ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СКРЫТОГО ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ И ЗАКОН ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 25 III 1958)

Кинетика процессов образования фотоэлектретного состояния в монокристаллах и деполяризации фотоэлектретов при освещении может быть исследована на основе представлений зонной теории кристаллов (<sup>1</sup>). В свою очередь, указанные процессы лежат в основе электрофотографии на фотоэлектретах (<sup>2,3</sup>) и с их учетом может быть построена общая теория образования скрытого электрофотографического изображения, распространяющаяся и на такие процессы, как классическая ксерография и классическая электрофотография. В основе такого исследования лежит решение системы дифференциальных уравнений, описывающих электронные переходы в зонной модели, соответствующей схеме энергетических уровней электронов определенного кристалла. В основу нашего расчета положена схема энергетических уровней электронов в монокристалле серы, предложенная П. С. Тартаковским и Г. Рекаловой (<sup>4</sup>).

Пусть  $d_1$  — число электронов, переходящих под действием света в единице объема и за единицу времени из нормальной зоны в зону проводимости;  $kN$  — число электронов, переходящих под действием света в зону проводимости с заполненных уровней прилипания, причем  $d_1 = s_1 E$  и  $k = s_2 E$ . Здесь  $E$  — интенсивность света (освещенность);  $s_1$  и  $s_2$  — коэффициенты, зависящие от поглощения света и квантового выхода.

Кинетические уравнения, описывающие процесс заполнения уровней прилипания электронами и соответствующие схеме, приведенной на рис. 1, имеют следующий вид:

$$dn/dt = d_1 + kN - \alpha nP - \beta (M - N)n; \quad (1)$$

$$dN/dt = -kN + \beta (M - N)n + Q; \quad (2)$$

$$dP/dt = d_1 + Q - \alpha nP; \quad (3)$$

$$P = N + n, \quad (4)$$

где  $M$  — концентрация уровней прилипания;  $N$  — концентрация электронов на уровнях прилипания;  $n$  — концентрация электронов в зоне проводимости;  $P$  — концентрация дырок в нормальной зоне;  $Q$  — число электронов, переходящих в единице объема и за единицу времени под действием теплового движения из нормальной зоны на уровни прилипания;  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты рекомбинации, смысл которых понятен из схемы, представленной на рис. 1.

Задача сводится к определению зависимости  $N$  от времени, так как концентрацию электронов на уровнях прилипания следует считать пропорциональной заряду фотоэлектрета. При этом не принимается во внимание ориентирующее действие поляризующего поля.

Система уравнений (1), (2), (3) в предположении  $d_1 = Q = 0$  была подробно изучена Э. И. Адировичем применительно к задаче исследования эле-



ментарного закона [затухания люминесценции идеальных кристаллофосфоров<sup>(5)</sup>]. При этом величина  $P$  имела непосредственный физический смысл заключенной в кристаллофосфоре светосуммы, а интенсивность люминесцентного послесвечения была пропорциональна  $dP/dt$ .

Э. И. Адировичем было, в частности, предложено решение системы уравнений (1), (2), (3) в предположении  $d_1 = Q = 0$  в квазистационарном приближении, которое определялось условиями  $n \ll N$  и  $dn/dt \ll dN/dt$ .

В той же работе<sup>(5)</sup> было показано, что для квазистационарного решения отношение эффективных сечений захвата  $\gamma = \beta/\alpha$  является единственным параметром, определяющим вид элементарного закона затухания.

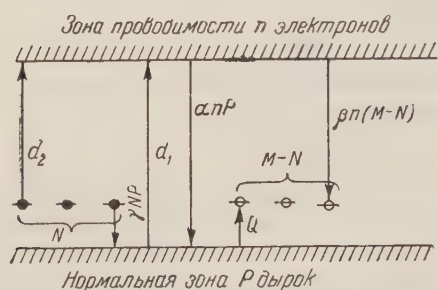


Рис. 1. Энергетическая зонная диаграмма для монокристалла серы

Можно показать, что квазистационарное решение системы уравнений (1), (2), (3) ( $n \ll N$ ,  $dn/dt \ll dN/dt$ ) удовлетворительно описывает кинетику образования фотоэлектретного состояния в монокристалле и может быть положено в основу теории образования скрытого электрофотографического изображения. Ниже будет показано, что необходимым и достаточным условием справедливости квазистационарного решения системы уравнений

(1), (2), (3) является выполнение закона взаимозаместимости, который применительно к электрофотографическому процессу приобретает непосредственный физический смысл. Вопрос об аналогии между темновой деполяризацией фотоэлектрета, определяющей регрессию скрытого электрофотографического изображения, и люминесцентным послесвечением кристаллофосфоров в настоящей работе не рассматривается.

Закон взаимозаместимости для процесса образования фотоэлектретного состояния в монокристаллах может быть сформулирован следующим образом. Величина поляризации или величина поверхностной плотности зарядов фотоэлектрета, пропорциональная плотности электронов на уровнях прилипания  $N$ , зависит только от произведения  $Et$  интенсивности света  $E$ , используемого при поляризации, на время поляризации  $t$ . Как будет показано ниже, закону взаимозаместимости, подтверждающемуся экспериментально, может быть дана наглядная физическая интерпретация.

Пусть выполнен закон взаимозаместимости. Согласно данному выше определению это означает, что  $N = N(z)$ , где  $z = Et$ . Подставляя  $N = N(z)$  в уравнение (2):

$$E \frac{dN}{dz} = -s_2 E N(z) + \beta [M - N(z)] n_1^+ + Q. \quad (5)$$

В выражении (5)  $Q$  по определению не зависит от  $E$ . Из (5) следует, что если выполнен закон взаимозаместимости, то  $Q = 0$  и  $n = n_0(z)E$ . Следовательно, для выполнения закона взаимозаместимости необходимо и достаточно, чтобы, с одной стороны, можно было пренебречь эффектом перехода электронов под действием тепловой энергии из нормальной зоны на уровни прилипания и, с другой стороны, для плотности электронов проводимости выполнялось соотношение:

$$n = n_0(z)E. \quad (6)$$

Соотношение (6) подставляем в уравнение (1):

$$E^2 \frac{dn_0(z)}{dz} = s_1 E + s_2 E N(z) - \alpha n_0(z) E N(z) - \alpha n_0^2(z) E^2 - \beta [M - N(z)] E n_0(z). \quad (7)$$

Из (7) видно, что закон взаимозаместимости может выполняться лишь в том случае, когда можно пренебречь членами, содержащими  $E^2$ , откуда следует, что выполняются, по крайней мере, два условия:

$$E^2 \frac{dn_0}{dz} \ll s_2 E N(z) - \beta [M - N(z)] E n_0, \quad \alpha n_0^2 E^2 \ll \alpha n_0 E N(z). \quad (8)$$

Но при выполнении условий (8) одновременно всегда выполнены условия квазистационарного приближения:  $n \ll N$ ,  $dn/dt \ll dN/dt$ .

Покажем, что наличие малой квазистационарной концентрации электронов проводимости, т. е. выполнение условий  $n \ll N$ ,  $dn/dt \ll dN/dt$ , является достаточным условием для выполнения закона взаимозаменяемости. Из неравенства  $dn/dt \ll dN/dt$  и соотношения (4) следует, что  $dP/dt \approx dN/dt$ . Пользуясь последним соотношением и приравнявая друг другу правые части уравнений (2) и (3), получаем в предположении  $Q = 0$ :

$$n = \frac{d_1 + kN}{\alpha [P + \gamma(M - N)]}, \quad \text{где } \gamma = \frac{\beta}{\alpha}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (2) и принимая во внимание, что из условий квазистационарного приближения  $P \approx N$ , получаем

$$\frac{1}{E} \frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dz} = -s_2 N + \gamma(M_1 - N) \frac{s_1 + s_2 N_1}{N + \gamma(M - N)}. \quad (10)$$

Решение уравнения (10) может быть представлено в виде  $N = N(z)$ , что по определению и означает выполнение закона взаимозаменяемости.

Полученные результаты приводят к выводу о том, что всякое квазистационарное решение системы уравнений (1), (2), (3) удовлетворяет закону взаимозаменяемости и, наоборот, всякое решение системы уравнений (1), (2), (3), удовлетворяющее закону взаимозаменяемости, является квазистационарным.

С другой стороны, процесс образования фотоэлектрического состояния в монокристалле, как и процесс деполяризации фотоэлектрического при освещении, лежит в основе образования скрытого электрофотографического изображения на фотоэлектрических (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>).

При проектировании на поверхность соответствующего диэлектрика какого-либо позитивного изображения и одновременной поляризации диэлектрика в нем создается скрытое электрофотографическое изображение, обусловленное неравномерным распределением поляризации. При проявлении одним из известных способов (<sup>3</sup>) скрытого электрофотографического изображения мы получаем в этом случае негативное изображение, соответствующее позитивному оригиналу. Таким образом, процесс создания фотоэлектрического состояния в монокристалле или процесс поляризации соответствует электрофотографической схеме позитив — негатив. Легко видеть, что процесс деполяризации фотоэлектрического при его освещении, также лежащий в основе образования скрытого электрофотографического изображения, соответствует электрофотографической схеме позитив — позитив.

С этой точки зрения закон взаимозаменяемости следует понимать как зависимость оптической плотности проявленного электрофотографического изображения только от произведения  $Et$  интенсивности освещения  $E$  и времени экспозиции  $t$ . Тем самым закон взаимозаменяемости приобретает конкретный физический смысл и дает возможность провести по крайней мере внешнюю аналогию между процессом образования скрытого электрофотографического изображения и фотохимическими процессами в галоидах серебра. Анализ квазистационарного решения в общем виде представляется громоздким. Хорошее совпадение с экспериментом дает стационарное решение, которое получается в предположении  $dn/dz = 0$  и которое можно рассматривать как частный случай квазистационарного приближения. Дифференцируя (9) и предполагая  $dN/dt \neq 0$ , имеем

$$d_1 = k\gamma M / (1 - \gamma). \quad (11)$$

Подставляя (11) в (9), получаем выражение для стационарной концентрации электронов проводимости

$$n = n_s = k / (1 - \gamma) \alpha. \quad (12)$$

Подставляя выражение (12) в уравнение (2), получаем уравнение

$$\frac{dN}{dt} + N \frac{k}{1-\gamma} - \frac{\gamma M k}{1-\gamma} = 0, \quad (13)$$

решение которого дает зависимость плотности электронов на уровнях прилипания  $N$  или заряда фотоэлектрета, пропорционального  $N$ , от времени поляризации:

$$N = N_s \left[ 1 - e^{-\frac{k}{1-\gamma} t} \right], \quad N_s = \gamma M. \quad (14)$$

Решение (14), которое можно назвать стационарным, получено в предположении

$$0 < \gamma < 1. \quad (15)$$

Произвольному значению  $\gamma$  отвечает квазистационарное решение, исследование которого представляет самостоятельную задачу.

Решение (14), в полном соответствии со сказанным выше, удовлетворяет закону взаимозаместимости, так как  $k = s_2 E$ . Из полученного решения (14) также видно, что при образовании фотоэлектрета имеет место эффект насыщения, причем соответствующая насыщению концентрация электронов на уровнях прилипания  $N_s = \gamma M$ .

Сопоставление (14) и (15) показывает, что эффект насыщения обусловлен заполнением электронами лишь части уровней прилипания, причем процент этого заполнения определяется только отношением соответствующих эффективных сечений захвата электрона.

Из условий, которым подчиняется полученное выше стационарное решение, в частности, следует, что  $n_s \ll N_s$  или, принимая во внимание (12) и (14),

$$k/\beta M \ll 1, \quad (16)$$

что должно иметь место для любых освещенностей, так как  $k = s_2 E$ . Соотношение (16) можно рассматривать как необходимое условие применимости стационарного решения. Заметим, что это условие в виде неравенства (16) в точности совпадает с выражением, полученным ранее Э. И. Адировичем в качестве необходимого и достаточного условия применимости квазистационарного решения системы уравнений (1), (2), (3) в предположении  $d_1 = Q = 0$  применительно к задаче исследования люминесцентного послесвечения идеальных кристаллофосфоров. В свете этого обстоятельства представляет интерес исследовать возможность одновременного наблюдения люминесцентного послесвечения и фотоэлектретного состояния в кристаллофосфорах, принимая во внимание, что темновая деполяризация фотоэлектрета может быть частично или полностью обусловлена безызлучательными электронными переходами.

Следует отметить, что ввиду условия нейтральности  $P = N + n$  исходные уравнения (1), (2), (3) и полученное решение не содержат собственно электретного эффекта. Строгое решение должно учитывать поле и распределение электронов проводимости по координате.

Автор приносит глубокую благодарность акад. А. В. Шубникову и И. С. Желудеву за руководство работой и проф. Э. И. Адировичу за ряд ценных замечаний.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступило  
20 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. М. Фридкин, Н. Т. Кашукеев, И. С. Желудев, ДАН, 117, № 5, 804 (1957). <sup>2</sup> В. М. Фридкин, ДАН, 118, № 2, 273 (1958). <sup>3</sup> В. М. Фридкин, Кристаллография, 2, № 1, 130 (1957). <sup>4</sup> П. С. Тартаковский, Г. Рекалова, ЖЭТФ, 10, 1025 (1940). <sup>5</sup> Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, 1957.



Н. Ф. БАРАКИНА

## О ПРИРОДЕ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В СЕЛЕЗЕНКЕ МЫШИ, ВЫЗВАННЫХ ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 4 IV 1958)

Совокупность измерений, наступающих в организме под влиянием ионизирующей радиации, рассматривается как суммарный результат непосредственного действия ее на ткани и на органы и вторичных явлений, определяемых взаимодействием систем в сложном организме. Непосредственное действие радиации на различные клеточные и тканевые системы организма, и в частности на кроветворные органы, показано рядом исследователей (1-3). Существование дистанционного эффекта доказывается опытами с переливанием крови от облученных животных к необлученным, экспериментами с парабактериальным соединением животных, с перекрестным кровообращением и др. (4-11).

Однако характер и значение непосредственных и дистанционных изменений в реакции органов и тканей на облучение изучены недостаточно.

Удобным объектом исследования в этом отношении могут служить кроветворные органы, и в частности селезенка, в которой, как известно, можно уловить ранние нарушения, выражающиеся в деструкции клеток.

Опыты проведены на белых мышах обоего пола, весом 18—20 г. В первой серии опытов производилось тотальное облучение животного, во второй — общее облучение мыши с экранированием выведенной селезенки или половины ее и в третьей серии — облучение выведенной селезенки при экранировании всего тела животного. Защита производилась свинцовыми экранами толщиной 3—5 мм. Выведение селезенки осуществлялось по методу, описанному в работе (12). Кроме того, в дополнительной серии опытов исследовались селезенки парабактериально соединенных мышей в условиях, в которых один партнер подвергался действию радиации, а второй был экранирован свинцом (материал от парабактерионтов был любезно предоставлен нам И. М. Шапиро). Облучение производилось в дозе 700 г. Условия облучения: напряжение 180 кв, ток 10 ма, фильтр 0,5 мм Cu+0,75 мм Al, расстояние 20 см, мощность дозы 72—76 г/мин. Животных декапитировали через 6 час., 1, 3, 5, 7, 8, 10, 12 и 15 суток после облучения. Материал фиксировался в жидкости Ценкера с уксусной кислотой. Препараты окрашивались гематоксилином Караца или гемалауном.

Как известно (13-15), при тотальном облучении мышей в селезенке в первые же часы после воздействия отмечаются морфологические изменения, которые состоят в значительных деструктивных процессах, охватывающих красную и белую пульпу. Через 6 час. количество поврежденных клеток настолько велико, что почти вся белая пульпа состоит из детрита. В последующие сроки (через 1, 2, 3 суток) в селезенке мышей общее количество клеточных элементов значительно снижается, наступает оголение трабекул и сети ретикулярного остова. В пульпе много эритроцитов.

Через 5 суток после облучения в селезенке отмечается начало восстановительных процессов в белой пульпе. Фолликулы увеличиваются в размерах, и вокруг центральных артерий появляются клетки лимфоидного типа,

большие и средние лимфоциты и незначительное количество малых лимфоцитов.

Через 8—11 суток после воздействия рентгеновских лучей происходит нарастание количества клеток белой пульпы. Красная пульпа переполнена кровью, отмечается пойкилоцитоз эритроцитов, наличие гранул гемосидерина. Клеточный состав красной пульпы представлен небольшими группами плазматических клеток, многочисленными макрофагами и отчетливо видимыми ретикулярными клетками. Клетки миелоидного типа не встречаются.

В локально облученной селезенке, при защите остальных частей тела в первые 3 суток после воздействия отмечаются изменения, по морфологическому характеру ничем не отличающиеся от таковых при общем облучении животных. В течение 1-х суток также имеет место массовое поражение клеток (рис. 1 а) с последующим освобождением селезенки от детрита к концу указанного срока. В дальнейшем в локально облученной селезенке заметно сокращается число свободных клеточных элементов белой и красной пульпы.

Если локальное облучение селезенки оказывает на нее действие, практически не отличное от такового при общем воздействии радиации на организм, то репарация клеточного состава селезенки, а также восстановление всей морфологической структуры ее существенно отличается от регенерации селезенки в случае облучения всей мыши. Так, при локальном облучении селезенки уже через 5 суток после воздействия интенсивно идут восстановительные процессы во всем органе. В дальнейшем эти процессы быстро нарастают. Белая и красная пульпа заполняются различными клеточными формами. К 8 суткам по насыщенности клеточными элементами и общей морфологической картине ее трудно отличить от селезенки необлученных мышей (рис. 2).

Что касается экранированной селезенки при одновременном облучении остальных частей тела, то здесь наблюдается совершенно другая картина. Деструкции клеток нет. Ни в ранние, ни в более поздние сроки обнаружить каких-либо морфологических изменений, отличающих ее от селезенки необлученных мышей, не удается (рис. 1 б).

Следует подчеркнуть, что при экранировании половины выведенной селезенки и облучении остальной ее части и других участков тела животного, деструктивные процессы отмечаются в непосредственно облученном участке селезенки и отсутствуют в защищенной ее части (рис. 3а, б).

У парабриотически соединенных мышей изменения, наступающие в селезенке облученного партнера, заключающиеся в значительном некробиозе клеток, хорошо воспроизводят таковые у тотально облученного той же дозой одиночного животного. Морфологическая картина селезенки необлученного партнера остается без видимых изменений.

Таким образом, экспериментальные данные, представленные в работе, показывают, что первичные изменения, наблюдаемые в селезенке как при общем, так и при локальном воздействии рентгеновских лучей, не обнаруживают принципиальных различий. В обоих случаях деструктивные процессы наступают в одни и те же сроки, имеют сходное морфологическое выражение и завершаются к концу 1-х суток после воздействия радиации. В экранированных участках селезенки первичные изменения, выражающиеся в деструкции клеток, отсутствуют.

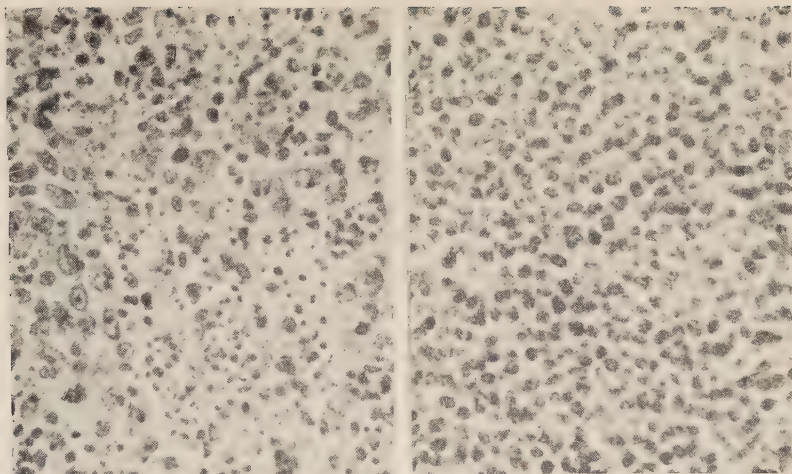
---

Рис. 1. а — локальное облучение селезенки; через 6 час. после воздействия; деструкция клеток; б — экранированная селезенка через 6 час. после облучения остальных частей животного; морфологических изменений нет. 450×

Рис. 2. Локальное облучение селезенки. Через 8 суток после воздействия. Идет быстрое восстановление морфологической структуры всей селезенки. 450×

Рис. 3. а — локальное облучение половины селезенки; через 6 час. после воздействия; деструкция клеток; б — экранированная половина селезенки, через 6 час. после облучения остальных частей животного; морфологических изменений нет. 400×





а

б

Рис. 1

г

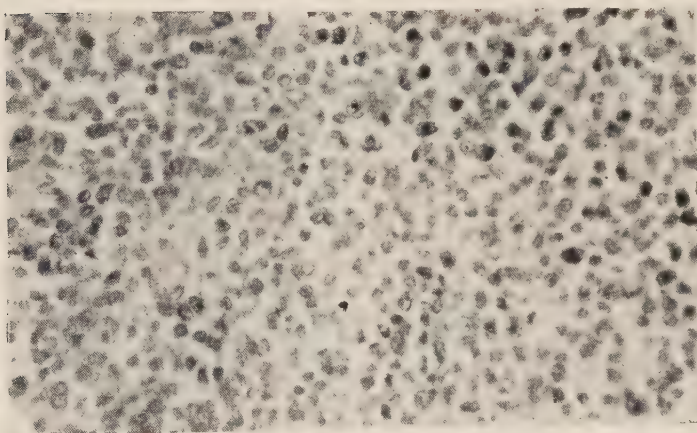
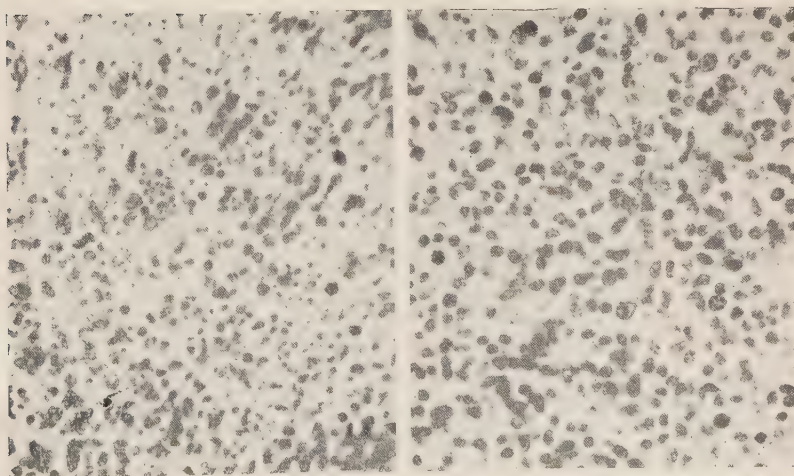


Рис. 2



а

б

Рис. 3





Сходство первичных поражений в селезенке при общем и местном облучении, с одной стороны, и отсутствие соответствующих изменений при окрашивании органа или отдельного его участка,— с другой, позволяют заключить, что массовое разрушение клеточных элементов обусловливается непосредственным воздействием радиации на селезенку. Дистанционные изменения под влиянием непосредственно облученных частей организма не обнаруживаются в необлученных участках селезенки.

Процессы восстановления в селезенке существенно различаются при общем и локальном воздействиях. Эти различия выражаются в том, что при локальном облучении селезенки регенерационные процессы в ней наступают в более ранние сроки, протекают во всем органе и завершаются значительно быстрее, чем у тотально облученных мышей.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
4 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Chien Liang-Hsü, W. S. Ma, *Am. J. Cancer.*, **39**, 3 (1940). <sup>2</sup> J. S. Lawrence, W. N. Valentine, A. H. Dawdy, *Blood*, **3**, 5 (1948). <sup>3</sup> J. L. Edwards, S. C. Sammers, *J. Lab. Clin. Med.*, **40**, 3 (1952). <sup>4</sup> И. В. Колпак, В. И. Ходос, *Арх. патол.*, **11**, 1 (1949). <sup>5</sup> L. Rodé, *Strahlentherapie*, **81**, 1 (1950). <sup>6</sup> R. Paré, K. Eckelberg, H. Kuttelwascher, R. Seyss, *Wien. Med. Wchschr.*, **101**, 15 (1951). <sup>7</sup> M. Boiron, C. Paoletti, M. Tubian, *C. R.*, **241**, 18 (1955). <sup>8</sup> A. Edelman, *Science*, **121**, 3148 (1955). <sup>9</sup> H. Simonnet, G. Demany, T. Kahn, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 11—12 (1955). <sup>10</sup> С. Н. Александров, *ДАН*, **113**, 311 (1957). <sup>11</sup> Н. Н. Кузнецова, *Журн. общ. биол.*, **18**, 1 (1957). <sup>12</sup> Н. И. Шапиро, Н. И. Нуждин, М. А. Волкович, Е. Н. Колодий, *Сборн. работ по радиобиологии*, Изд. АН СССР, 1955. <sup>13</sup> W. Bloom, *Histopathology of Irradiation from External and Internal Sources*, N. Y., 1948. <sup>14</sup> Н. Ф. Баракина, *ДАН*, **114**, № 2 (1957). <sup>15</sup> Н. А. Федоров, А. М. Намятышева, М. Г. Кахетелидзе, Н. А. Жижина, *Тез. докл. научн. конфер.*, Л., 1957.

В. Б. ВЕЙНБЕРГ, Н. М. ДУЛЬНЕВА, П. Н. МЕЙНГАРД и В. Л. ЯКОВЕНКО

ПОЛЯРНЫЙ СПЕКТРОГИДРОНЕФЕЛОМЕТР

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 8 III 1958)

Основными оптическими характеристиками рассеивающей среды и в частности воды, являются <sup>(1)</sup> ее спектральный показатель ослабления и индикатрисы рассеяния и деполяризации света. Для природных вод эти характеристики могут иметь различные значения. Знание их необходимо для решения задач распространения света в воде и отыскания оптималь-

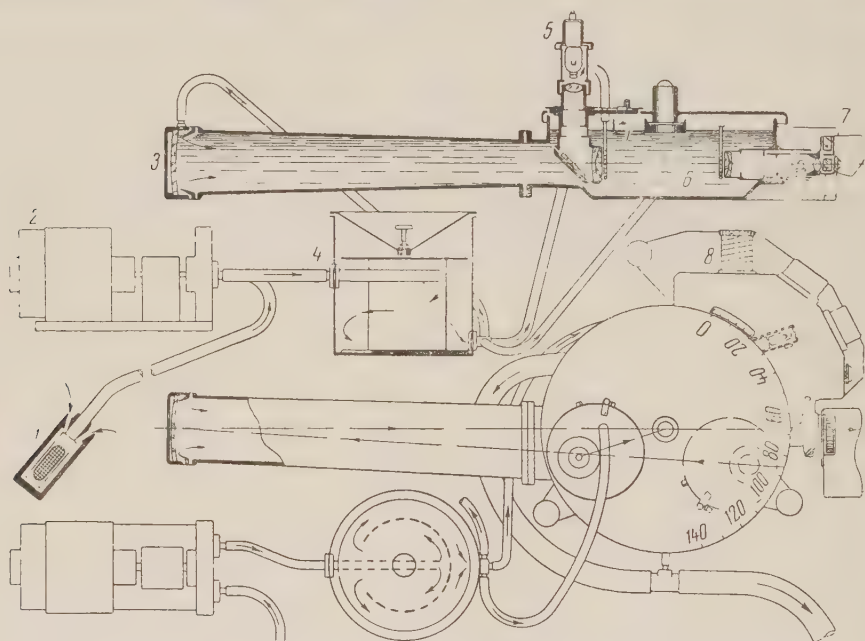


Рис. 1. Полярный спектрогидронефелометр ГОИ (модернизация 1956 г.) 1 — заборный конец шланга с грузом; 2 — мотор с насосом для взятия воды из моря; 3 — часть кюветы для измерения прозрачности с возвратным сферическим зеркалом; 4 — сепаратор, отделяющий пузыри газа от забираемой из моря воды и направляющий ее в гидравлические дворники объективов и возвратного зеркала; 5 — осветитель с объективом, погруженный в кювету с исследуемой водой; 6 — кювета полярного гидронефелометра с исследуемой водой; 7 — фотометрическое устройство; 8 — отсчетный барабан фотометрического устройства, градуированный в логарифмах коэффициента яркости

ных условий для подводного наблюдения, освещения, фотографирования, телевидения и др. Сведения об этих свойствах воды необходимы также для установления характеристик работы гидрооптической аппаратуры на отдельных морских театрах.

Ниже дано краткое описание полярного гидронефелометра-прозрачно-



мера, сконструированного в 1956 г., и некоторые результаты измерений, выполненных с его помощью.

Полярный гидронефелометр-прозрачномер (см. рис. 1) представляет кювету 6 с исследуемой водой, в которую погружены объективы осветителя 5 и фотометрического устройства 7. Яркость молочного стекла поля сравнения фотометрического устройства меняется в  $10^6$  раз путем удаления и поворота лампы сравнения и введения нейтрального светофильтра. Осветитель посылает в воду узкий сноп света. В зависимости от того, как установлен осветитель, можно измерить или ослабление или рассеяние света водой.

Для измерения ослабления света мутными водами свет из осветителя направляется прямо в объектив фотометрического устройства. При измерении ослабления света чистыми морскими водами осветитель устанавливается так, что его луч проходит путь 1,5 м в воде, для чего отражается от вогнутого зеркала 3.

Измерение яркости рассеянного света производится под различными углами  $\varphi$  к оси луча осветителя. Ряд таких измерений позволяет определять индикатрису и показатель рассеяния  $\sigma$ . Так как показатель ослабления  $\epsilon$  складывается из показателей поглощения  $k$  и рассеяния  $\sigma$ , то  $k$  можно найти, определив  $\epsilon$  и  $\sigma$ . Измерения в отдельных участках спектра выполняются с помощью светофильтров, устанавливаемых перед окуляром прибора. Для определения степени деполаризации света водой осветитель снабжается поляризатором, а фотометрическое устройство — анализатором.

Прибор позволяет производить измерения характеристик морских и речных вод, показатель ослабления  $\epsilon$  (десятичный) которых лежит в пределах

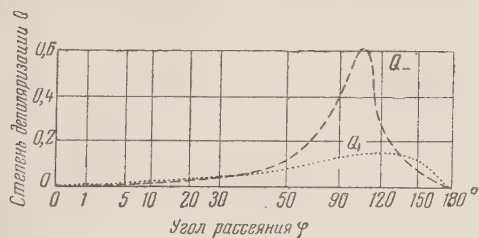


Рис. 3. Индикатрисы деполаризации света, рассеянного водой Черного моря.  $Q_+$  — степень деполаризации при рассеянии света, электрический вектор которого лежал в плоскости рассеяния;  $Q_-$  — степень деполаризации при рассеянии света, электрический вектор которого был перпендикулярен плоскости рассеяния

от 0,1 до 6 м<sup>-1</sup>. Индикатрисы могут быть промерены на всех углах  $\varphi$  от 0,5 до 145° и на 180° (рассеяние назад). Для измерения рассеяния водой света назад применено особое коллиматорное устройство (не показанное на схеме рис. 1).

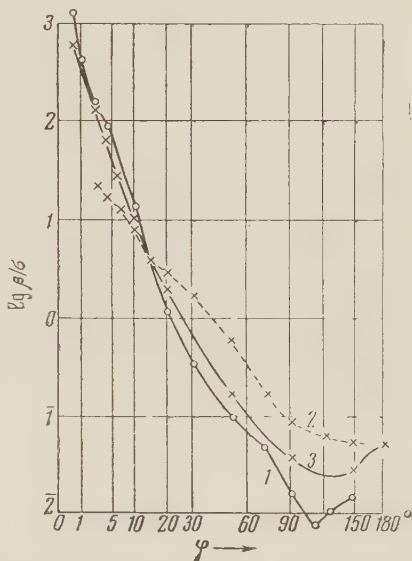


Рис. 2. Индикатрисы рассеяния природных вод. 1 — прозрачная вода поверхностных горизонтов одного из районов Черного моря; 2 — мутная вода с углубления 1000 м того же района; 3 — вода ленинградского водопровода

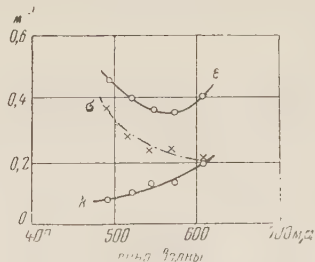


Рис. 4. Спектральные кривые показателя ослабления  $\epsilon$ , рассеяния  $\sigma$  и поглощения  $k$  воды Каспийского моря

Для проведения одиночных измерений требуется 6 л воды. Морская вода с помощью насоса может непрерывно подаваться в прибор по шлангу с заданного углубления (до 100 м).

Многочисленные определения оптических характеристик природных вод, выполненные с такими приборами, показали, что в прибрежных районах обычно наблюдаются значительные изменения всех этих характеристик по горизонтальным и вертикальным разрезам моря.

Индикатрисы рассеяния природных вод чрезвычайно вытянуты (см. рис. 2, где по горизонтальной оси отложены значения  $\sqrt{\varphi}$ ). Яркость рассеянного света минимальна под углом рассеяния около  $120^\circ$ . Яркость света рассеянного вперед под углами  $0,5-1^\circ$ , на 3—6 порядков больше минимального значения. Для отдельных морских районов форма индикатрисы рассеяния (зависимость отношения показателя яркости  $\beta$  в данном направлении к показателю рассеяния  $\sigma$  от угла рассеяния  $\varphi$ ) мало зависит от прозрачности воды и от участка видимой области спектра.

Свет, рассеянный водой, более всего деполаризован под углами  $90-120^\circ$  (см. рис. 3). Степень деполаризации света водой сильно зависит от того, как была ориентирована его плоскость поляризации.

Доля рассеяния в общем ослаблении света водой  $\sigma/\varepsilon$  обычно лежит в пределах  $0,5-0,8$  и увеличивается к синему концу спектра (см. рис. 4). Это опровергает утверждение <sup>(2)</sup> о том, что роль поглощения в общем ослаблении света морской водой невелика.

Поступило  
3 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд. АН СССР, 1953. <sup>2</sup> А. А. Гершун, Вл. Березкин, Ю. Д. Янишевский, Прозрачность и цвет моря, Л., 1946.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

К. А. ОСИПОВ

**РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ  
РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 11 IV 1958)

В работах автора (<sup>1,2</sup>) сформулирована гипотеза о предельном и переменных значениях энергии активации разнообразных явлений, связанных с перегруппировкой атомов в твердых металлах: самодиффузия, возврат и рекристаллизация, пластическое деформирование и разрушение, в том числе вязкое течение на поверхностях раздела и перемещение дислокаций.

Согласно этой гипотезе, которая здесь уточняется, активированное состояние атомов для каждого из указанных явлений по своей сущности является одним и тем же: оно представляет собой предельное, критическое состояние термодинамической неустойчивости атомов в кристалле, которое в частных случаях соответствует, например, переходу твердой фазы в жидкое состояние или одной, низкотемпературной, ее модификации в другую, высокотемпературную; частным случаем активированного состояния может быть также критическое состояние упругой устойчивости кристаллической решетки, если только возможно его различать от двух первых случаев. В зависимости от условий частные случаи активированного состояния могут проявляться раздельно или совместно. Предельное состояние термодинамической неустойчивости для активируемой группы атомов может возникать в результате действия различных факторов, например: тепловые флуктуации, действие приложенных напряжений и различного рода радиации.

Значения энергии активации, получаемые из опытных измерений скорости различных процессов, было предложено (<sup>1-3</sup>), в соответствии с гипотезой, выражать уравнением

$$\Delta H = nq, \quad (1)$$

где  $n \geq 1$  и представляет собой число одновременно активируемых атомов в группе;  $q$  — энергия активации процесса возникновения очагов предельной термодинамической неустойчивости в кристалле, отнесенная к одному активируемому атому.

Предполагается, что для одного и того же металла и для одного и того же частного случая активации величина  $q$  мало изменяется при изменении внешних условий и служит как бы связующим звеном между самыми разнообразными явлениями, отражая одну и ту же сущность активации в них. Все многообразие значений энергии активации, получаемых из экспериментальных измерений скоростей различных явлений при различных условиях их протекания, обусловлено главным образом различием в значениях величины  $n$ , т. е. различием в размерах активируемых групп атомов.

Для частного случая, когда активированное состояние по своей сущности соответствует переходу твердой фазы в жидкое состояние, величина  $q$  была получена (<sup>3</sup>) из отношения абсолютных значений разности свободных энергий Гиббса (термодинамический потенциал), соответствующих состоя-



ниям твердого металла при заданной температуре  $T$  и при температуре плавления  $T_s$  ( $298^\circ < T < T_s$ ), к произведению  $RT$ , где  $R$  — газовая постоянная и она выражается уравнением:

$$q = -T_s \left[ \frac{H_{T_s} - H_{298^\circ}}{T_s - 298^\circ} (6,7 - \ln T_s) - S_{298^\circ} \right], \quad (2)$$

где  $H_{T_s} - H_{298^\circ}$  — разность значений теплосодержания (на г-атом) твердого металла при температуре плавления и при стандартной температуре  $298,16^\circ \text{K}$ ;  $S_{298^\circ}$  — энтропия при стандартной температуре.

Для случая, когда активированное состояние соответствует переходу низкотемпературной модификации  $\alpha$  в высокотемпературную модификацию  $\beta$ , в уравнении (2) следует сделать замены  $q$  на  $q_{\alpha, \beta}$ ;  $T_s$  на  $T_{\alpha, \beta}$ ;  $H_{T_s} - H_{298^\circ}$  на  $H_{T_{\alpha, \beta}} - H_{298^\circ}$  и значение энтропии  $S_{298^\circ}$  отнести к соответствующей модификации.

Труднее решить вопрос о расчете величины  $q$  для случая, когда активированное состояние будет уподоблено критическому состоянию упругой устойчивости кристаллической решетки, так как в этом случае представляет большие трудности указать на те характеристики металлов, по которым можно было бы легко судить о критическом состоянии.

Многочисленные экспериментальные данные, сообщенные в работах (1, 3) и полученные в более позднее время, свидетельствуют в пользу высказанной гипотезы и показывают, что, действительно, величину  $q$  (соответственно  $q_{\alpha, \beta}$ ) можно рассматривать как предельное значение энергии активации разнообразных процессов, связанных с перегруппировкой атомов в кристалле, или как значение, близкое к предельному.

Для облегчения проверки этой гипотезы автор рассчитал значения величины  $q$  по уравнению (2), используя известные для ряда элементов значения разности теплосодержания и энтропии.

Для случая, когда принимается, что активированное состояние аналогично состоянию рассматриваемых атомов в кристалле при температуре плавления, результаты расчета представлены в табл. 1. Там же приведены использованные при расчете величины.

Таблица 1

Значения величины  $q$ , температуры плавления, теплосодержания и энтропии для металлов и некоторых металлоидов

Элемент	$T_s, ^\circ\text{K}$	$H_{T_s} - H_{298^\circ},$ кал-г-атом $^{-1}$ (4)	$S_{298^\circ} \times 10^{-3},$ кал-град $^{-1}$ $\times$ г-атом $^{-1}$ (5)	$q,$ кал-г-атом $^{-1}$ по уравнению (2)	Элемент	$T_s, ^\circ\text{K}$	$H_{T_s} - H_{298^\circ},$ кал-г-атом $^{-1}$ (4)	$S_{298^\circ} \times 10^{-3},$ кал-град $^{-1}$ $\times$ г-атом $^{-1}$ (5)	$q,$ кал-г-атом $^{-1}$ по уравнению (2)
Ag	1234	6315	10,20	15933	Mo	2873	19417	6,60	46255
Al	932	4280	6,77	7186	Na	371	495	12,30	2597
Au	1336	6925	11,00	19145	Nb	2683	16911	8,73	46067
Bi	544	1660	13,60	5930	Ni	1728	11330	7,12	22705
Cd	594	1960	12,30	6112	Pb	598	2020	15,50	8019
$\beta$ -Co	1765	13000	6,86	24198	Pd	1825	11092	9,04	27265
Cr	2193	16381	5,68	31206	Pt	2046	12807	10,00	34414
Cu	1367	7040	7,97	15415	Rb	312	102	16,60	3038
$\gamma$ -Fe	1810	14150	7,97	26227	Si	1693	8552	4,50	15304
Ga	303	29	9,80	1127	$\beta$ -Sn	505	1440	12,30	4515
In	430	885	13,90	4128	Ta	3253	21289	9,90	62767
Ir	2727	18721	8,70	49140	$\beta$ -Ti	1941	13476*	7,30	28009
K	327	271	15,20	2159	$\beta$ -Tl	576	1970	14,60 <sup>(6)</sup>	7021
La	1153	6266	13,60	18632	V	2133	14369	7,00	30971
Li	453	970	6,70	1347	W	3683	24550	8,00	69792
Mg	923	970	7,77	7984	Zn	693	2580	9,95	6030
					$\beta$ -Zr	2128	14977	9,30	36495

\* Данные Ю. М. Голутвина.

Для тугоплавких металлов приведенные в табл. 1 значения разности теплосодержаний  $H_{T_s} - H_{298^\circ}$  были получены экстраполяцией до температуры плавления опытных данных <sup>(4)</sup> по теплосодержанию, известных для сравнительно невысоких температур, поэтому в значениях этой разности и, следовательно, в значениях величины  $q$  возможна наибольшая ошибка.

Приведенные в табл. 1 значения  $q$  являются периодической функцией атомного номера элемента, что можно видеть из рис. 1.

Обратим внимание, что для элементов с полиморфными превращениями в табл. 1 приведены только значения  $q$ , относящиеся к высокотемпературным модификациям, и не указаны значения  $q_{\alpha, \beta}$ .

Мы рассчитали также значения  $q_{\alpha, \beta}$  по уравнению (2) с учетом указанной замены соответствующих расчетных величин для  $\alpha$ -модификаций железа, титана и циркония и получили соответственно значения: 11701; 11550 и

13162 кал·моль<sup>-1</sup>. Возможно, что этими небольшими, сравнительно со значениями  $q$ , значениями величины  $q_{\alpha, \beta}$  объясняется малая сопротивляемость пластическому деформированию  $\alpha$ -модификаций этих металлов при высоких температурах в области существования этих модификаций.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
1 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> К. А. О с и п о в, Сборн. Исследования по жаропрочным сплавам, Изд. АН СССР, 3, 1958. <sup>2</sup> К. А. О с и п о в, Тез. докл. на 12-й Всесоюзн. сессии по жаропрочным металлам и сплавам, Изд. АН СССР, 1958, стр. 8. <sup>3</sup> К. А. О с и п о в, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1957). <sup>4</sup> К. К. K e l l e y, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, 10, Bull. 476 (1949); 11, Bull. 477 (1950). <sup>5</sup> O. K u b a s c h e w s k i, E. L. E v a n s, Metallurgical Thermochemistry, London, 1955. <sup>6</sup> J. W. M e l l o r, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 1952—1953.

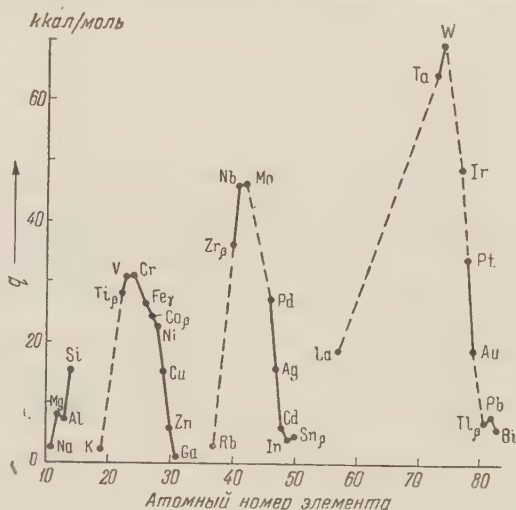


Рис. 1. Зависимость предельных значений энергии активации  $q$  от атомного номера элемента





Академик Б. А. АРБУЗОВ, В. С. ВИНОГРАДОВА и Н. А. ПОЛЕЖАЕВА

# О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ $\alpha$ -ГАЛОИДОКЕТОНОВ КАРБОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ И ДИЭТИЛФОСФОРИСТЫМ НАТРИЕМ

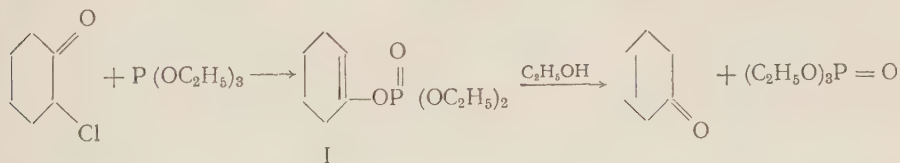
В течение последних лет нами было предпринято изучение эфиров  $\beta$ -кетофосфиновых кислот (<sup>1</sup>). Первоначальной целью исследований было определение наличия у эфиров  $\beta$ -кетофосфиновых кислот таутомерии кето-энольного типа.

Оказалось, однако, что реакция перегруппировки А. Е. Арбузова триэтилфосфита с  $\alpha$ -галоидокетонами, с помощью которой получались эфиры  $\beta$ -кетофосфиновых кислот, протекает сложно, и наряду с ожидаемыми эфирами  $\beta$ -кетофосфиновых кислот получают смешанные эфиры фосфорной кислоты (<sup>2</sup>), что осложняло исследование эфиров  $\beta$ -кетофосфиновых кислот и объяснило некоторые отклонения в химических и физических свойствах эфиров  $\beta$ -кетофосфиновых кислот, которые мы наблюдали (<sup>3</sup>).

Проведенные нами исследования показали, что реакция Михаэлиса — Бэккера в случае взаимодействия диэтилфосфористого натрия с  $\alpha$ -галоидокетонами также протекает сложно и приводит к образованию наряду с эфирами  $\beta$ -кетофосфиновых кислот — эфиров эпоксифосфиновых кислот (<sup>4</sup>).

В настоящем сообщении мы приводим полученные нами данные о строении продуктов взаимодействия триэтилфосфита или диэтилфосфористого натрия с  $\alpha$ -хлорциклогексаноном,  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -метилциклогексаноном,  $\alpha$ -хлорциклопентаноном и эфиром бромпировиноградной кислоты.

В 1955 г. А. Н. Пудовик (<sup>5</sup>) показал, что продукт действия триэтилфосфита на  $\alpha$ -хлорциклогексанон является смешанным эфиром фосфорной кислоты (I), содержащим эфирный радикал энольной формы циклогексана. При перэтерификации этиловым спиртом он дал триэтилфосфат и циклогексанон.

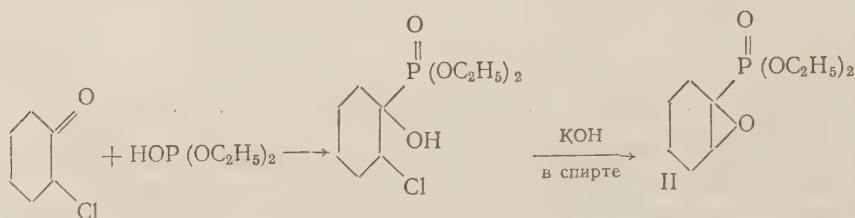


Продукту взаимодействия  $\alpha$ -хлорциклогексана с диэтилфосфористым натрием он придавал строение диэтилового эфира  $\alpha$ -фосфонциклогексана. Мы провели исследования продуктов взаимодействия  $\alpha$ -бром-циклогексана с триэтилфосфитом и показали, что и в этом случае получается смешанный эфир фосфорной кислоты (I), что было подтверждено как химическими данными, так и спектром комбинационного рассеяния света.

Изучение продукта взаимодействия  $\alpha$ -хлорциклогексана с диэтилфосфористым натрием показало, однако, что он не является ни непредельным эфиром фосфорной кислоты, ни эфиром фосфонциклогексана. При перэтерификации этиловым спиртом он возвращался обратно в неизменном состоянии. С 2,4-динитрофенилгидразином не давал динитрофенил-

гидразона. Его спектр комбинационного рассеяния света не содержал частоты карбонильной группы. Все эти данные говорили о том, что полученный продукт имеет строение диэтилового эфира эпоксициклогексанфосфиновой кислоты (II).

Предположение это было подтверждено нами синтезом эфира (II) по следующей схеме<sup>(4)</sup>:



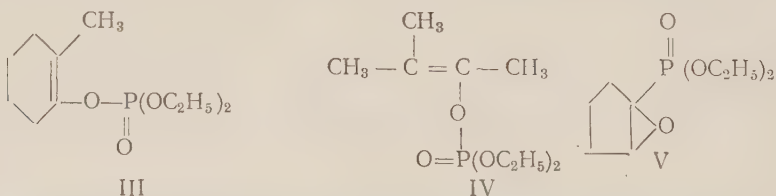
Эфир эпоксициклогексанфосфиновой кислоты имел следующие константы: т. кип. 112—114°/2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4571,  $d_4^{20}$  1,1193,  $M_{RD}$  57,01 — близкие к таковым продукта реакции Михаэлиса — Бэккера. Спектры комбинационного рассеяния обоих продуктов полностью совпали.

Таким образом, как и в случае алифатических  $\alpha$ -галогидокетонов<sup>(4)</sup>, продукт действия диэтилфосфористого натрия на  $\alpha$ -хлорциклогексанон оказался эфиром эпоксициклогексанфосфиновой кислоты, а не  $\alpha$ -фосфонциклогексаном.

Несколько неожиданным оказалось, что в случае  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ -метилциклогексанона продукты воздействия на него триэтилфосфита и диэтилфосфористого натрия имели близкие константы и близкие спектры комбинационного рассеяния света.

Оба препарата при переэтерификации этиловым спиртом дали триэтилфосфат и метилциклогексанон и оказались, таким образом, метилциклогексендиэтиловым эфиром фосфорной кислоты (III), и реакция перегруппировки Арбузова и реакция Михаэлиса — Беккера приводят в этом случае к одному и тому же непредельному эфиру фосфорной кислоты.

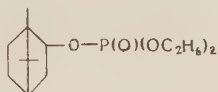
Интересно отметить, что, как нами выяснено, и в другом случае — в случае метил- $\alpha$ -бромизопропилкетона, где имеется галогид при третичном углероде, — реакция перегруппировки и реакция Михаэлиса — Беккера приводят к одному и тому же продукту — непредельному эфиру фосфорной кислоты (IV), что было доказано реакцией переэтерификации этиловым спиртом, приводящей к метилизопропилкетону и триэтилфосфату, и спектрами комбинационного рассеяния света.



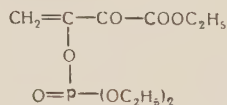
Полученный нами ранее продукт взаимодействия  $\alpha$ -хлорциклопентанона с диэтилфосфористым натрием, как показали дополнительные исследования, оказался эфиром эпоксициклопентанфосфиновой кислоты (V). Он не давал 2,4-динитрофенилгидразона, не переэтерифицировался этиловым спиртом. Спектр комбинационного рассеяния света его не содержал частот карбонильной группы и C = C-связи.

Дополнительное изучение продукта воздействия диэтилфосфористого натрия на  $\alpha$ -бромкамфору показало, что он является смешанным непредельным эфиром фосфорной кислоты (VI). При переэтерификации этиловым спиртом он дал камфору и триэтилфосфат.

Непредельным эфиром фосфорной кислоты (VII) оказался и ранее полученный нами продукт действия диэтилфосфористого натрия на бромпири-виноградный эфир.



VI



VII

Приведенный в настоящем сообщении материал показывает сложное течение реакции между  $\alpha$ -галогидокетонами и диэтилфосфористым натрием, приводящей к образованию непредельных эфиров фосфорной кислоты, эфиров эпоксифосфиновых кислот, а в некоторых случаях и эфиров  $\beta$ -кетифосфиновых кислот (<sup>4</sup>) — в зависимости от природы галоида, условий реакции и замещающих алкильных радикалов.

Научно-исследовательский химический институт  
им. А. М. Бутлерова  
при Казанском государственном университете  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
13 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **99**, 85 (1954); Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 54, 284. <sup>2</sup> W. Rekow, Chem. Ber., **87**, 755 (1954); А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ДАН, **101**, 889 (1955); J. F. Allen, O. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2871 (1955). <sup>3</sup> Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **106**, 263, 465 (1956). <sup>4</sup> Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **111**, 107 (1956). <sup>5</sup> А. Н. Пудовик, ЖОХ, **25**, 2173 (1955).



А. А. БЕРЛИН, [ Л. В. СТУПЕНЬ, Б. И. ФЕДОСЕЕВА и Д. М. ЯНОВСКИЙ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С ПРОИЗВОДНЫМИ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 3 IV 1958)

При полимеризации мономера в присутствии полимерных веществ последние подвергаются воздействию радикалов растущих цепей или инициатора. При этом вследствие передачи цепи на макромолекулах могут возникать активные центры, способные иницировать полимеризацию мономера с образованием высокомолекулярных соединений разветвленной или трехмерной структуры. Если химическая природа боковых ответвлений и основной цепи различна, то образуются привитые сополимеры, совмещающие свойства взятых в реакцию полимеров.

Синтез привитых сополимеров при взаимодействии полимеров с мономерами разработан и получил техническое значение с 1946—1947 гг. (1, 2).

В более поздних работах описываются способы привитой сополимеризации, основанные на использовании ионизирующего излучения, взаимодействия функциональных групп макромолекул с мономерными или полимерными веществами (3-6).

Ниже приводятся экспериментальные данные по синтезу и исследованию привитых сополимеров, полученных полимеризацией винилхлорида в латексе сополимера бутилметакрилата и метакриловой кислоты (БМК), а также привитых сополимеров, образующихся при

Таблица 1

Полимер	Анализ полимеров			
	Cl, %	$[\eta]$	$K'$	$f$
Привитый ХВ на БМК (1 : 2)	21,7	0,820	0,441	0,668
Контрольный ПВХ	56,0	0,402	0,331	—
Контрольный БМК-5	—	0,90	0,159	—
Механическая смесь ПВХ + БМК-5 (1 : 2)	18,8	0,69	0,165	—

полимеризации смеси бутилметакрилата и метакриловой кислоты в латексе поливинилхлорида (ПВХ).

Полимеризация винилхлорида в латексе БМК проводилась в автоклаве в присутствии персульфата аммония при температуре 45—60° и различном соотношении реагентов. В качестве регулятора использовались  $CCl_4$  и

$CH_3I$ . Полученные сополимеры трижды переосаждались метиловым спиртом из раствора в циклогексаноне, экстрагировались ацетоном для освобождения от не вошедшего в реакцию БМК и высушивались до постоянного веса. В сополимерах определялся связанный хлор, степень взаимодействия мономера с полимером  $f$ , характеристическая вязкость и константа Хаггинса  $K'$ . Для доказательства образования привитого сополимера проводилось турбидиметрическое титрование (7) его раствора.

Аналогичные определения производились для БМК, ПВХ и механической смеси этих полимеров.

Как видно из табл. 1, константы Хаггинса у привитых сополимеров, выше, чем у контрольных линейных полимеров, что указывает на разветвленность, возникшую за счет образования боковых цепей. Константы Хаг-

тинса смесей ПВХ с БМК лежат между значениями констант отдельных полимеров и являются величинами, близкими к аддитивным.

Коэффициент взаимодействия мономера с полимером  $f$  показывает, что в реакцию с полимером вступает более 60% мономера.

Для проведения турбидиметрического титрования растворы полимеров в диоксане или смеси диметилформамида с ацетоном ( $C = 0,005\%$ ) помещались в Т-образную кювету и оттитровывались смесью изопропиловый спирт — вода (3 : 1) или метанол — вода (19 : 1) при автоматической подаче осадителя с постоянной скоростью 3,33 мл/мин. Для измерения мутности использовалась оптическая схема нефелометра ФНК-51 и регистрирующий потенциометр ЭПП-09.

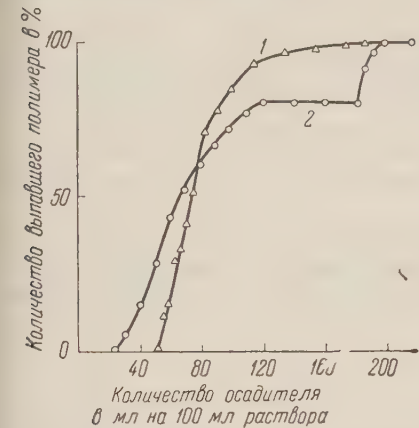


Рис. 1. Турбидиметрическое титрование растворов полимеров в смеси диметилформамида и ацетона метиловым спиртом, содержащим 5% воды: 1 — привитой сополимер винилхлорида (38,4%) на БМК-5 (61,6%); 2 — механическая смесь ПВХ (33,2%) + БМК-5 (66,8%)

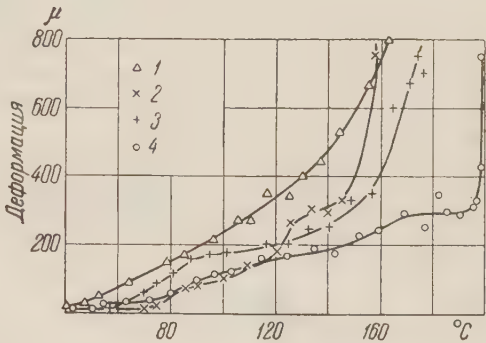


Рис. 2. Термомеханические свойства привитого сополимера БМК — ПВХ в сравнении со смесью полимеров и отдельными ингредиентами смеси. 1—сополимер БМК (95 в. ч.) и метакриловой кислоты (5 в. ч.), 2 — поливинилхлорид (ПВХ), 3 — смесь БМК + ПВХ (1 : 1), 4 — привитой сополимер БМК—ПВХ (1 : 1)

Как видно из рис. 1, при титровании смеси полимеров наблюдается раздельное осаждение в то время как кривая осаждения образца, полученного при полимеризации винилхлорида в латексе БМК, указывает на наличие привитого сополимера.

Исследование влияния соотношения мономер — полимер регулятора полимеризации и температуры на выход и свойства привитых сополимеров показало, что увеличение количества винилхлорида в смеси компонентов приводит к повышению коэффициента использования  $f$  и выхода привитого сополимера (см. табл. 2).

Таблица 2

Исходное соотношение ХВ : БМК по весу	Анализ сополимеров							
	до экстракции		после экстракции					
			сополи- лим, %	Cl, %	$\eta_{уд}$	$f$	$T_g$	$T_f$
1 : 1	23,4	0,70	71,0	26,2	1,16	0,650	50	190
2 : 1	34,5	0,57	74,1	35,3	0,92	0,705	75	170
4 : 1	39,8	0,63	82,0	41,2	0,67	0,753	80	155
1 : 1 *	23,9	0,45	52,8	28,4	—	0,455	58	160
4 : 1 *	44,8	0,31	46,7	48,7	0,37	0,315	63	140
ПВХ	56,0	0,25	—	—	—	—	70	140
БМК	—	0,40	—	—	—	—	40	—
ПВХ+БМК**	27,5	0,40	55,9	46,5	0,43	—	57	135

\* Получено в присутствии  $CCl_4$  (10 вес. % от мономера).

\*\* Механическая смесь ПВХ+БМК-5 = 1 : 1.

Добавка регулятора ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHJ}_3$ ) резко снижает выход и привитого сополимера, очевидно, за счет инактивации части макрорадикалов.

Исследования термомеханических свойств на приборе В. А. Каргина показывают, что привитые сополимеры в отличие от смеси гомополимеров такого же состава переходят в вязко-текучее состояние при значительно более высокой температуре ( $T_f = 190$  вместо  $135^\circ$ ) и мало отличаются значением  $T_g$  (см. рис. 2).

Изменение соотношения ХВ : БМК в привитом сополимере от 1 : 1 до 4 : 1 резко повышает  $T_g$  (от  $50$  до  $80^\circ$ ) и снижает  $T_f$  (от  $190$  до  $155^\circ$ ).

Наряду с исследованием привитых сополимеров с основной цепью БМК и боковыми ПВХ были синтезированы сополимеры с обратным порядком прививки.

Для этого в поливинилхлоридный латекс добавлялась смесь бутилметакрилата (95 в. ч.) и метакриловой кислоты (5 в. ч.), при этом соотношение ПВХ:БМК составляло 1,12. После четырехчасового эмульгирования мономеров в латексе ПВХ при  $60^\circ$  вводился инициатор ( $0,5\% (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) и проводилась полимеризация до практически полной конверсии мономеров. Полученный продукт очищался и исследовался так же, как и привитые сополимеры БМК — ПВХ.

В случае прививки БМК на ПВХ в 7—8 раз увеличивается содержание связанного хлора во фракции, переходящей в раствор при 50-часовой экстракции ацетоном или азеотропной смесью хлороформ (47%) — ацетон (30%) — метанол (23%).

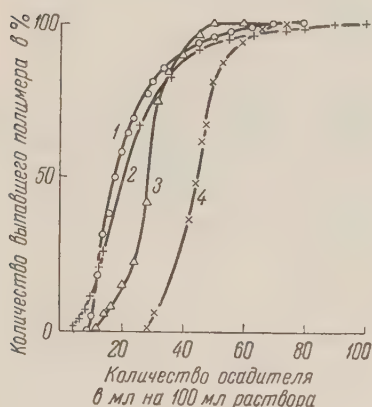


Рис. 3. Турбидиметрическое титрование растворов полимеров в диоксане смесью изопропилового спирта и воды. 1 — привитой сополимер ПВХ — БМК, 2 — ПВХ, 3 — привитой сополимер БМК — ПВХ, 4 — БМК

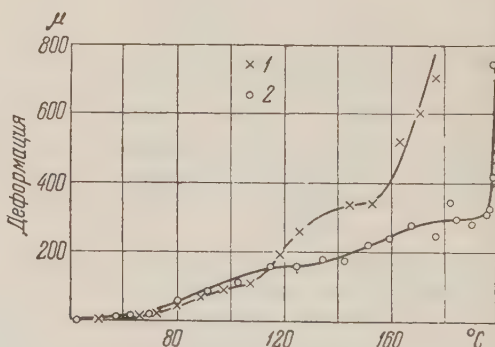


Рис. 4. Термомеханические свойства привитых сополимеров БМК и ПВХ при прямом и обратном порядке прививки. 1 — прививка на ПВХ БМК (1 : 1), 2 — прививка на БМК ПВХ (1 : 1)

Такое повышение растворимости, по-видимому, обусловлено образованием на макромолекулах низкомолекулярной фракции ПВХ более легко сольватлируемых боковых цепей БМК.

На рис. 3 приведены кривые титрования растворов «прямого» (БМК — ПВХ) и «обратного» (ПВХ — БМК) привитых сополимеров.

Точки начала осадений «прямого» и «обратного» привитых сополимеров очень близки и лежат между точками начала осадения гомополимеров.

Рис. 4 указывает на резкое различие термомеханических свойств сополимеров с прямым и обратным порядком прививки при практически одинаковом соотношении компонентов и значении  $f$ . При прививке БМК на ПВХ получаются продукты с более высоким  $T_g$  и более низким  $T_f$ , чем в случае обратного порядка прививки. Таким образом, сравнение данных термомеханических свойств «прямых» и «обратных» графт-сополимеров приводит



к выводу о том, что при прочих равных условиях природа основной цепи наиболее сильно влияет на температуру стеклования, в то время как образующие пространственную структуру боковые ответвления прежде всего сказываются на температурном интервале вязкого течения.

Увеличение длины боковых цепей усиливает их влияние на  $T_g$  сополимера (см. табл. 2), так как в этом случае гибкость основной цепи в большей мере зависит от гибкости и межмолекулярного взаимодействия боковых ответвлений.

Следует также отметить, что характер термомеханических кривых привитых сополимеров отличается от аналогичных кривых для смеси гомополимеров наличием двух площадок (ср. кривые рис. 2 и 4).

Привитые сополимеры БМК — ПВХ представляют большой практический интерес, так как они совмещают свойственную БМК высокую адгезию и светостойкость с повышенной стойкостью к истиранию, водо-, бензо- и маслостойкостью, хемостойкостью и негорючестью поливинилхлорида.

Поступило  
1 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

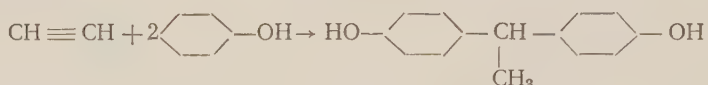
- <sup>1</sup> А. А. Берлин, Авт. свид. 70763, класс 39В, 402, 11 X 1946; Авт. свид. 73031, класс 39 4202, 19 X 1946, Авт. свид. 68062, 15 IV 1946, 39 4202; Авт. свид. 77731, 39, 23 XI 1948. <sup>2</sup> Р. Сомрагнон, J. Le Gras, Rev. Gen. Cauch., 24, 4 (1947); Франц. пат. № 972455 (1951). <sup>3</sup> А. А. Берлин, Г. А. Макарова, ЖОХ, 21, 138 (1951). <sup>4</sup> А. А. Берлин, Сборн. Успехи химии полимеров, 1957, стр. 13. <sup>5</sup> М. С. Акутин, Хим. наука и пром., 2, 5, 585 (1957). <sup>6</sup> П. П. Радченко, Каучук и резина, 16, 7, 13 (1957). <sup>7</sup> J. Hensbergen, Zs. Electrochem., 60, № 3, 236 (1956). <sup>8</sup> H. W. Melville, Polym. Sci., 16, 505 (1955).

В. Л. ВАЙСЕР и В. Д. РЯБОВ

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА АЦЕТИЛЕНОМ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 22 III 1958)

В предыдущих работах <sup>(1-3)</sup> нами впервые проведена и подробно изучена реакция алкилирования фенола ацетиленом при атмосферном давлении. В качестве растворителей фенола мы применяли воду и этиловый спирт <sup>(2)</sup>; показано, что вода способствует более селективному протеканию реакции. Найдено <sup>(3)</sup>, что в водной среде ацетилен реагирует с фенолом через стадию образования ацетальдегида. Выход 1,1-(4,4'-диокси)-дифенилэтана по этой реакции не превышает 50% от рассчитанного стехиометрически



Для выяснения влияния давления и для установления оптимальных условий алкилирования под давлением были проведены опыты во вращающемся автоклаве.

Проведение реакции при повышенном давлении имеет следующие преимущества: концентрация ацетилена в газовой фазе во много раз выше, чем при атмосферном давлении; в жидкой фазе концентрация ацетилена увеличивается за счет повышения растворимости ацетилена, потери ацетилена незначительны.

Существенным недостатком проведения реакции во вращающемся автоклаве является невозможность поддержания давления на определенном уровне.

Впервые условия и пути использования ацетилена под давлением были изучены А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским <sup>(6)</sup> в реакции винилирования, а также в работах А. Д. Петрова и Л. И. Анцус <sup>(7)</sup> по реакции гидрополимеризации ацетилена; имеется ряд патентов на синтезы виниловых эфиров высокомолекулярных продуктов под давлением ацетилена, разбавленного для безопасности азотом.

Но безопасность течения реакции, как это было доказано первоначально работами советских исследователей, можно обеспечить, не прибегая к специальным разбавителям ацетилена; в процессе реакции разбавление ацетилена происходит за счет паров вещества реакционной смеси. Преимуществом этого метода является отсутствие расхода азота и большая скорость процесса ввиду большей концентрации ацетилена в зоне реакции.

Метод был с успехом применен и в нашей работе. Все опыты проводились во вращающемся автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали, емкостью 250 см<sup>3</sup>. Температура внутри автоклава замерялась с помощью железоконстантановой термопары и милливольтметра. Скорость вращения автоклава и температура регулировались реостатами.

В автоклав загружалась смесь фенола, растворителя, катализатора  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$  и  $\text{HgO}$ . Автоклав вначале продувался из баллона ацетиленом для удаления воздуха. После продувки он наполнялся ацетиленом до давле

ия 20 атм. и приводился во вращение. Одновременно включался электро-  
огрев. Так как ацетилен поглощался с большой скоростью, то к моменту  
остижения необходимой температуры давление в автоклаве сильно падало.  
Поэтому в последующих опытах вначале достигалась соответствующая  
мпература, а затем вводился ацетилен.

По окончании реакции температура в автоклаве поддерживалась около  
0° — в целях понижения вязкости продуктов реакции и облегчения их  
ыгрузки.

Продукты реакции отделялись от водного слоя и охлаждались. Выпав-  
ие кристаллы отфильтровывались на вакуум-филт্রে, промывались для уда-  
ения фенола холодной водой, сушились и взвешивались. Температура плавления  
кристаллов после перекристаллизации из воды во всех случаях была  
авной 120—122°. Смесь кристаллов и чистого 1,1-(4,4'-диокси)-дифенилэтан-  
а не дала депрессии точки плавления.

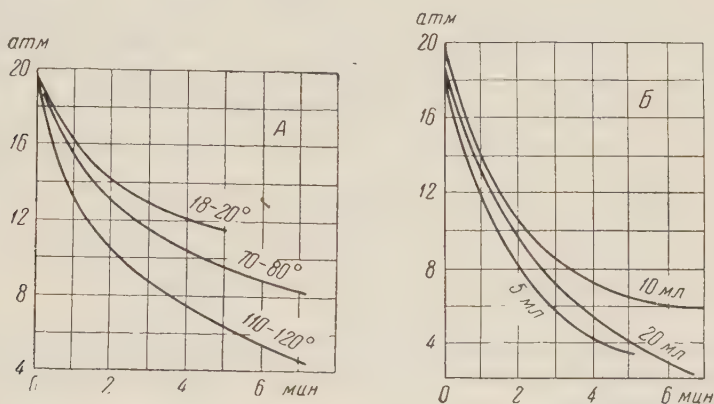


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения ацетилена от температуры (А) и количества катализатора (Б)

По выходу кристаллов и по скорости поглощения ацетилена судили об  
оптимальных условиях реакции.

Для изучения влияния температуры были проведены опыты в водном  
растворе в четырех температурных интервалах 18—20°; 70—80°, 90—100°;  
110—120°.

Время реакции (66 мин.) и соотношение компонентов реакции во всех  
случаях оставались постоянными. Смесь 50 г фенола, 50 мл дистиллиро-  
ванной воды, 2 г  $\text{HgO}$  и 20 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$  выдерживалась в течение суток,  
интенсивно перемешиваясь, после чего использовалась для реакции.

О скорости реакции судили по скорости поглощения ацетилена, которая  
пределялась по изменению давления в единицу времени (атм/мин).

Зависимость скорости поглощения ацетилена от температуры показана в  
табл. 1 и на рис. 1 А. Из рис. 1 А видно, что максимальная скорость поглоще-  
ния ацетилена — в температурном интервале 110—112°, минимальная —  
при 18—20°. Максимальная скорость реакции — при давлении 20—16 атм.  
Чем выше температура, тем давление, отвечающее минимальной скорости  
поглощения, меньше.

Из результатов опытов видно, что оптимальными условиями реакции  
являются температура 110—120° и давление 20—16 атм.

Влияние количества катализатора изучалось при 110—120°. Обработка  
продуктов реакции была прежней. В табл. 2 представлены результаты опы-  
тов, характеризующие зависимость выхода 1,1-(4,4'-диокси)-дифенилэтана  
от количества катализатора.

Из табл. 2 видно, что с уменьшением количества катализатора выход  
уменьшается незначительно. При уменьшении количества катализатора  
27,2 до 15,1% выход уменьшается всего на 8,5%.



Таблица 1

№ опы- та	Температу- ра, °С	Начальное давление, атм.	Изменение давл. $\Delta p$ (атм.) при интервалах времени					Конечное давление, атм.	Поглощ. ацетилен, г*	Выход	
			1 мин.	2 мин.	2 мин.	2 мин.	4 мин.			г	% от теории
1	18—20	20	4	3	1,0	—	0,5	11,5	1,78	0	—
2	70—80	20	4,5	3,5	2,0	2,0	3,5	3,0	2,35	3	15,8
3	90—100	20	—	—	—	—	—	5,0	1,93	7	44,0
4	110—120	20	7,0	3,5	3,5	1,5	—	2,5	2,05	11	65,0

\* Количество поглощенного ацетилена вычислялось по преобразованному уравнению Менделеева — Клайперона с учетом коэффициента сжимаемости.

Таблица 2

№ опы- та	Катализа- тор *	Начальное давление, атм.	Изменение давл. $\Delta p$ (атм.) при интервалах времени				Конечное давление, атм.	Поглощ. ацетилен, г	Выход	
			1 мин.	2 мин.	2 мин.	2 мин.			г	% от теории
7	27,2	20	7,0	5,5	3,5	1,5	2,5	2,06	10,4	61,2
8	15,1	20	6,5	5,0	2,0	0,5	3,0	2,16	9,5	53,2
9	8,3	20	8,0	6,0	2,5	0,5	3,0	2,28	8,7	48,0

\* Количество окиси ртути оставалось постоянным и равным 2 г.

Зависимость скорости поглощения ацетилена от количества катализатора представлена на рис. 1 Б. Скорости поглощения ацетилена во всех случаях примерно одинаковы.

Как показали опыты при температуре 110—120°, каталитический водный раствор в процессе реакции окрашивается в ярко-зеленый цвет и становится прозрачным (окись ртути растворяется полностью, ртутных осадков не обнаружено).

При продолжительном стоянии и нагревании цвет раствора и его прозрачность не изменялись. С целью изучения каталитической активности этого раствора было поставлено несколько опытов при температуре 110—120°. Так, к раствору отработавшего катализатора (от опыта № 8) в количестве 70 см<sup>3</sup> было добавлено 50 г фенола. Смесь помещалась в автоклав, где в течение 1,1 часа проводилась реакция. Из продуктов реакции после соответствующей обработки было выделено 5 г кристаллов. В следующем опыте также было взято 70 см<sup>3</sup> отработанного каталитического раствора, но с добавлением 2 г окиси ртути. В результате было получено 11 г кристаллов. К каталитическому раствору после этого было добавлено еще 2 г окиси ртути и получено 7 г кристаллов. Результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Происхождение каталитич. раствора	Начальное давление, атм.	Изменение давл. $\Delta p$ (атм.) при интервалах времени				Конечное давление, атм.	Поглощ. ацетилен, г	Выход	
			1 мин.	2 мин.	2 мин.	2 мин.			г	% от теории
10	От опыта № 8	20	4,0	2,5	0,3	0,5	12	0,99	5	62
11	От опыта № 10	20	7,5	6,8	2,7	—	2,5	2,06	11	65
12	От опыта № 11	20	7,0	6,0	3,0	—	3,5	2,02	7	60

Из табл. 3 видно, что однажды использованный катализатор имеет примерно в 2 раза меньшую активность по сравнению со свежими (если судить об активности катализатора по количеству поглощенного за единицу вре-

мени ацетилен), однако выход (в % от теории) на прореагировавший ацетилен остается высоким, что говорит о слабом течении побочных реакций.

Добавление окиси ртути к отработанному каталитическому раствору восстанавливает его активность. Последующее использование каталитического раствора с добавлением окиси ртути приводит к постепенному снижению его активности.

Московский нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
20 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Л. Вайсер, ДАН, 70, № 4 (1950). <sup>2</sup> В. Д. Рябов, В. Л. Вайсер, Сборн. 9 Научно-техн. конфер. Московск. нефт. инст., 1954. <sup>3</sup> В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов, ДАН, 100, № 2 (1956). <sup>4</sup> В. Л. Вайсер, ДАН, 97, № 4 (1954). <sup>5</sup> В. Л. Вайсер, ДАН, 103, № 5 (1955). <sup>6</sup> А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, 1 (1943). <sup>7</sup> Л. И. Анцус, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 125.

Л. А. ИГОНИН и С. И. БАСС

# ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСИБЕНЗИЛАМИНОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 3 IV 1958)

Согласно работам ряда исследователей <sup>(1)</sup>, выполненным на модельных одно- и двухзамещенных фенолах, в процессе отверждения фенольно-формальдегидных смол с помощью гексаметилентетрамина образуются оксибензиламины, — промежуточные продукты реакции отверждения. Оксибензиламины представляют собой многоядерные соединения, фенольные ядра в которых связаны диметиленаминовыми ( $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ )

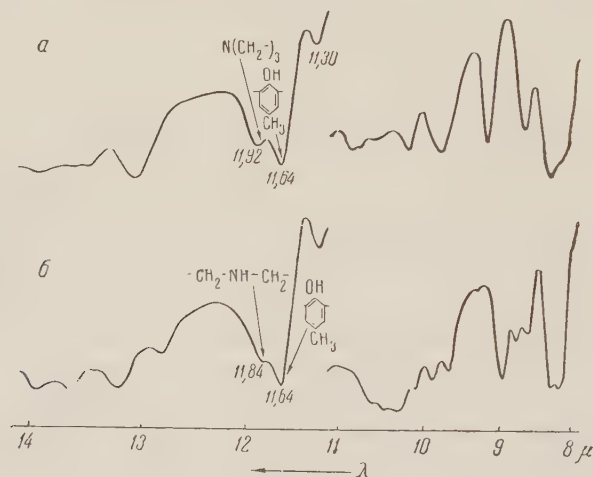
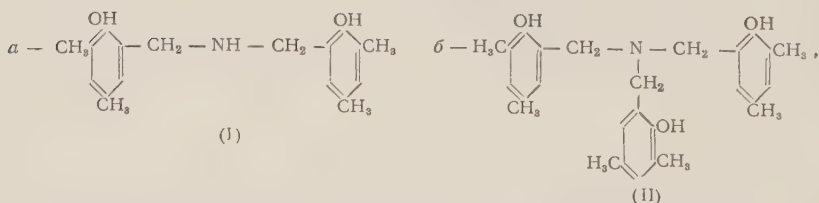


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения:



и триметиленаминовыми ( $\text{N}(\text{CH}_2-)_3$ ) мостиками. Предполагается, что в процессе отверждения эти мостики под влиянием термического воздействия превращаются в метиленовые и азометиновые мостики.

Было весьма интересно проверить указанные выше представления путем использования методов инфракрасной спектроскопии. Несмотря на то, что инфракрасная спектроскопия является одним из немногих методов, которые могут быть использованы для структурного исследования неплавких и нерастворимых продуктов отверждения, опубликовано очень немного работ, посвященных этому вопросу. В имеющихся работах <sup>(2)</sup> изучались спектры



поглощения ряда замещенных фенола и некоторых новолачных и резольных смол. При этом отсутствуют работы, касающиеся исследования процессов отверждения фенольно-формальдегидных смол под влиянием гексаметилентетрамина.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования спектров поглощения в инфракрасной области некоторых оксибензиламинов, полученных путем взаимодействия фенола и его одноядерных производных

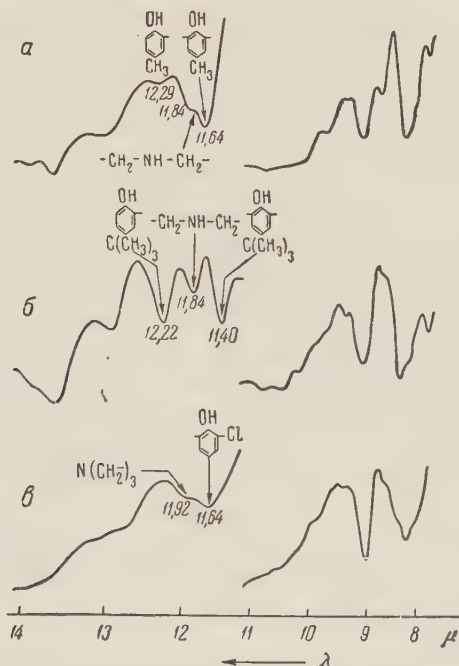
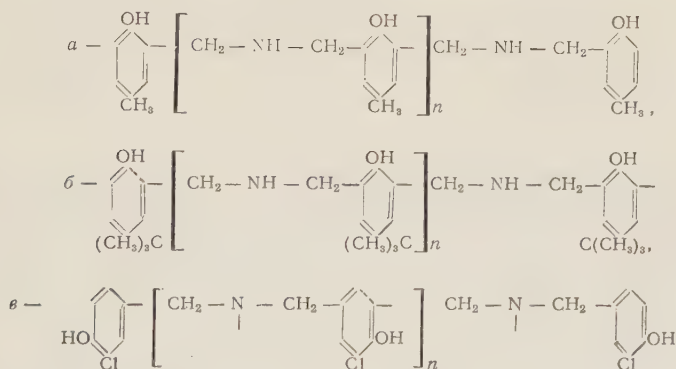
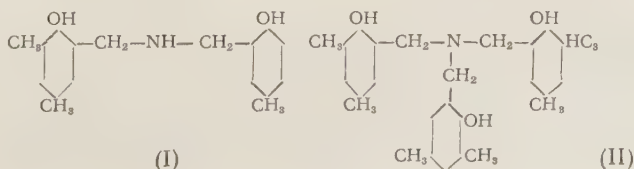


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения многоядерных оксибензиламинов:



с гексаметилентетрамином. На рис. 1 приведены спектры поглощения двух модельных веществ: 2,2'-диокси-3,5,3',5'-тетраметилдибензиламина (I) и соответствующего ему триоксибензиламина (II):



Эти продукты были получены из 2,4-ксиленола по методике, описанной в работе (3).

На основании имеющихся литературных данных (2) можно идентифицировать некоторые наиболее интенсивные полосы в спектрах поглощения этих соединений. Так, полоса поглощения в области 11,6  $\mu$ , присутствующая в спектрах обоих соединений, должна быть отнесена к структуре четырехзамещенного бензола. Интенсивная полоса в области 8,3  $\mu$  обычно

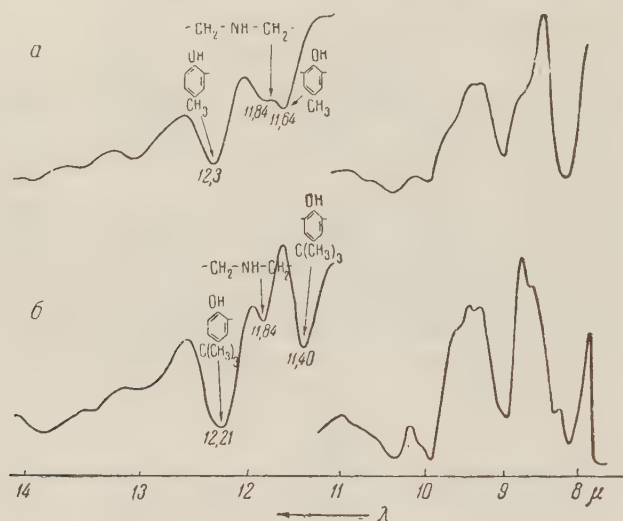
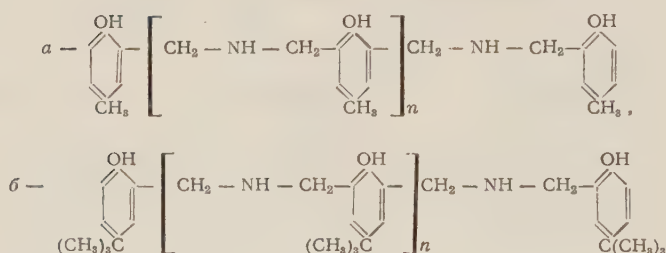


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения высокомолекулярных оксибензиламинов:



относится к деформационным колебаниям О — Н. Кроме этих полос, большой интерес представляют обнаруженные нами довольно интенсивные полосы в области 11,8 и 11,92  $\mu$ . Первая из них присутствует в спектре дибензиламина, вторая — в спектре трибензиламина, при этом обе полосы близко расположены к интенсивной полосе, характерной для структуры четырехзамещенного бензола.

На рис. 2 приведены спектры поглощения многоядерных оксибензиламинов. Эти оксибензиламины получают путем нагревания до 140—160° тщательно растертой смеси соответствующего фенола с гексаметилентетраамином и представляют собой сравнительно низкомолекулярные соединения (4). Помимо указанных выше полос поглощения, соответствующих четырехзамещенному бензолу и гидроксилу, в спектрах многоядерных оксибензиламинов присутствуют интенсивные полосы в области 12,2  $\mu$ , соответствующие трехзамещенному бензольному кольцу — концевым группам этих соединений. В спектрах всех оксибензиламинов, полученных на основе фенола и его *n*-замещенных производных, присутствует полоса поглощения в области 11,84  $\mu$ , соответствующая диметиленаминному мостику —  $\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 -$ , в то время как в спектре полимера, полученного на основе

ор-хлорфенола, наблюдается полоса поглощения в области 11,92  $\mu$ , соответствующая триметиленаминному мостику  $N(CH_2-)_2$ . Эти результаты согласуются с данными ряда авторов (<sup>1</sup>), согласно которым *п*-замещенные фенола реагируют с гексаметилентетрамином с образованием преимущественно дибензиламинов, в то время как *о*-замещенные образуют преимущественно трибензиламины.

На рис. 3 приведены спектры поглощения высокомолекулярных оксибензиламинов, полученных путем взаимодействия фенолов с гексаметилентетрамином в растворе дифенила, которые в основном повторяют спектры поглощения многоядерных оксибензиламинов, приведенные на рис. 2. В спектрах поглощения полиоксибензиламинов полосы в области 12,2  $\mu$ , соответствующие концевым группам, значительно ослаблены, однако полностью не исчезают, что, по-видимому, обусловлено значительной разветвленностью этих полимеров.

Мы видим, что полосы поглощения, характерные для диметиленаминного и триметиленного мостиков, проявляются также и в спектрах поглощения полиоксибензиламинов, приведенных на рис. 3.

Таким образом, полосы поглощения в спектрах модельных оксибензиламинов в области 11,84  $\mu$  и 11,92  $\mu$ , обусловленные наличием в них диметиленаминных и триметиленаминных мостиков, присутствуют также в спектрах многоядерных оксибензиламинов и в полиоксибензиламинах. Возникает возможность использования этих характерных полос поглощения для целей структурного исследования процессов отверждения фенольно-формальдегидных смол в тех случаях, когда отверждение проходит через стадию образования оксибензиламинов.

Научно-исследовательский  
институт пластмасс

Поступило  
11 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

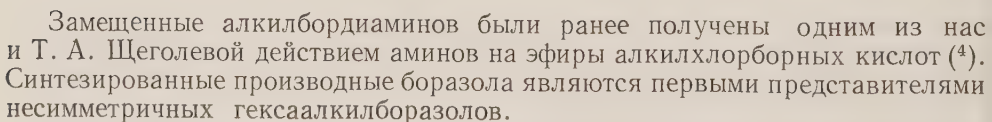
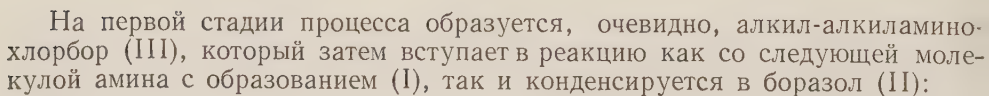
<sup>1</sup> R. W. Martin, The Chemistry of Phenolic Resins, N. Y., 1956. <sup>2</sup> R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1260; H. W. Thompson, P. Torkington, Trans. Farad. Soc., 41, 246 (1945). <sup>3</sup> K. Hultzsche, Chem. Ber., 82, 16 (1949). <sup>4</sup> A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiss, W. Leopold-Löwenthal, Monatsh. Chem., 81, 1098 (1950).



О ДЕЙСТВИИ АМИНОВ И АММИАКА НА ИЗОАМИЛБОРДИХЛОРИД

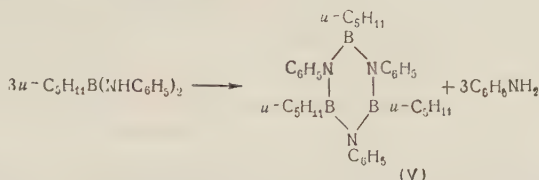
Изучение реакций между фенолбордихлоридом и аминами показало, что течение их определяется природой амина. При действии этиламина на фенолбордихлорид образуется фенол-бис(этиламино)бор и В-трифенил-*N*-триэтилборазол, с анилином фенолбордихлорид дает только фенол-бис(фениламино)бор <sup>(1)</sup>, при действии аммиака дихлорид гладко превращается в В-трифенилборазол <sup>(2)</sup>.

При действии этиламина изоамилбордихлорид превращается в изоамил бис(этиламино)бор ((I),  $R = C_2H_5$ ) и В-триизоамил-N-триэтилбозаро. ((II),  $R = C_2H_5$ ). Аналогично протекает реакция с изобутиламином, в результате получают изоамил-бис(изобутиламино)бор ((I),  $R = i-C_4H_9$ ) и В-триизоамил-N-изобутилборазол ((II),  $R = i-C_4H_9$ ). Течение реакции выражается нижеследующей схемой:

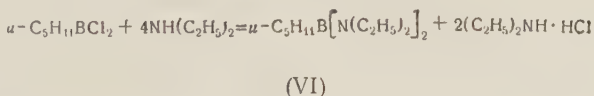


656

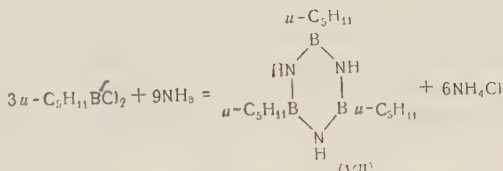
Последний при 300—360° с хорошим выходом превращается в В-триизоамил-N-фенилборазол (V), являющийся представителем неизвестных до сих пор В-триалкил-N-триарилборазолов.



Реакция между изоамилбордихлоридом и диэтиламино протекает с образованием изоамил-бис(диэтиламино)бора (VI).



При пропускании аммиака в эфирный раствор изоамилбордихлорида образуется В-триизоамилборазол (VII).



В-Триалкильные соединения боразола получались ранее нагреванием алкилдиборанов и бортриалкилов с аммиаком при 200—330°<sup>(5)</sup>. Бут и Краус<sup>(6)</sup> отмечают, что при действии натрия в жидком аммиаке на *n*-бутилбордихлорид ими был получен бутилборимин, вероятно, в виде полимера.

## Экспериментальная часть

Все операции проводились в азотной атмосфере.

### 1. Эфиры изоамилборной кислоты

Эфиры изоамилборной кислоты получались по методу Снайдера и др.<sup>(7)</sup> действием изоамилмагнийхлорида на триметилборат с последующей этерификацией изоамилборной кислоты соответствующими спиртами.

Изобутиловый эфир изоамилборной кислоты получен с выходом 50% от теоретического. Т. кип. 105—106°/12,2 мм,  $d_4^{20}$  0,8167;  $n_D^{20}$  1,4156.

Найдено %:	C 68,43;	68,54;	H 12,69;	12,55;	B 4,67;	4,74
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> BO <sub>2</sub> . Вычислено %:	C 68,42;		H 12,79;		B 4,74	

Циклогексильный эфир изоамилборной кислоты получен с выходом 40% от теоретического. Т. кип. 146,5—147° (5,5 мм);  $d_4^{20}$  0,9137;  $n_D^{20}$  1,4600.

Найдено %:	C 73,01;	72,94;	H 11,99;	11,86;	B 3,64;	3,44
C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> BO <sub>2</sub> . Вычислено %:	C 72,91;		H 11,79;		B 3,86	

### 2. Изоамилбордихлорид

К 102,7 г (0,45 моля) изобутилового эфира изоамилборной кислоты прибавлялось постепенно при перемешивании в течение 3 час. 187,5 г (0,9 моля) пятихлористого фосфора. Первая половина хлорида вступала в реакцию с саморазогреванием, в дальнейшем реакционная смесь подогревалась. По окончании прибавления PCl<sub>5</sub> реакционная смесь кипятилась 1,5 часа и затем подвергалась фракционированной перегонке на колонке.

Получено 43 г (61%) изоамилбордихлорида с т. кип. 124—125,5°  
 $d_4^{20}$  0,9940.

Найдено %: С 39,45; 39,48; Н 7,34; 7,26; В 7,10; 6,92; Cl 45,9  
C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>BCl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 39,28; Н 7,26; В 7,07; Cl 46,5

Вещество воспламеняется на воздухе.

В опыте получено 60,9 г изобутилхлорида и 123,4 г POCl<sub>3</sub>.

### 3. Изоамил-бис(этиламино)бор

В-Т р и з о а м и л - N - т р и э т и л б о р а з о л. К 20,1 г (0,13 моля) изоамилбордихлорида, охлажденного до -40°, медленно при перемешивании приливалось 50 мл эфира. Полученный эфирный раствор прибавлялся в течение 45 мин. к перемешиваемой смеси 35,2 г (0,77 моля) этиламина и 300 мл эфира, охлажденной до -50°. Реакционная смесь оставлялась на ночь. Выделившийся хлористый этиламин (19,6 г) отфильтровывался. Растворитель отгонялся и остаток фракционировался. Получено:

1) 7,1 г (31,6%) изоамил-бис(этиламино)бора с т. кип. 94—94,5°/19 мм  
 $d_4^{20}$  0,8040;  $n_D^{20}$  1,4337.

Найдено %: С 63,53; 63,76; Н 13,57; 13,56; В 6,40; 6,73  
C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 63,55; Н 13,62; В 6,36

2) 7,5 г (47,7%) В-триизоамил-N-триэтилборазола, кристаллизующегося при стоянии. Т. кип. 113—114°/0,06 мм, т. пл. 43—45°.

Найдено %: С 67,00; 67,03; Н 12,83; 12,70; В 8,55; 8,54  
C<sub>21</sub>H<sub>48</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено %: С 67,24; Н 12,90; В 8,66

М найдено 384, вычислено 375.

Вещество хорошо растворимо в эфире, бензоле и изопентане; устойчиво на воздухе.

### 4. Изоамил-бис(изобутиламино)бор

В-Т р и з о а м и л - N - т р и и з о б у т и л б о р а з о л. В опыт, который проводился, как описано выше, взято 19,7 г (0,13 моля) изоамилбордихлорида и 44 г (0,61 моля) изобутиламина. Были получены следующие соединения:

1) 11,1 г (38,1%) изоамил-бис(изобутиламино)бора с т. кип. 112—113° (7 мм);  $d_4^{20}$  0,8028;  $n_D^{20}$  1,4381.

Найдено %: С 69,30; 69,14; Н 13,67; 13,74; В 4,74; 4,78  
C<sub>13</sub>H<sub>31</sub>BN<sub>2</sub>. Вычислено %: С 69,02; Н 13,81; В 4,78

2) 9,6 г (50,4%) В-триизоамил-N-триизобутилборазола с т. кип. 126—128°/0,06 мм, т. пл. 53—55°.

Найдено %: С 70,21; 70,20; Н 12,95; 12,94; В 7,36; 7,38  
C<sub>27</sub>H<sub>60</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено %: С 70,61; Н 13,17; В 7,07

М найдено 458, вычислено 459.

В опыте получено 26,5 г солянокислого изобутиламина.

### 5. Изоамил-бис(диэтиламино)бор

Опыт проводился аналогично вышеописанным. Взято 14 г (0,09 мол) изоамилбордихлорида и 30 г (0,41 моля) диэтиламина. Получено 17,1 г солянокислого диэтиламина и 10,4 г (50%) изоамил-бис(диэтиламино)бора с т. кип. 103—104°/9 мм;  $d_4^{20}$  0,8192;  $n_D^{20}$  1,4488.

Найдено %: С 68,59; 68,32; Н 13,48; 13,51; В 5,14; 5,14  
C<sub>13</sub>H<sub>31</sub>BN<sub>2</sub>. Вычислено %: С 69,02; Н 13,81; В 4,78

## 6. Изоамил-бис(фениламино)бор

К раствору 46,9 г (0,504 моля) анилина в 300 мл эфира прибавлялась при перемешивании в течение часа при 0° смесь 19,1 г (0,125 моля) изоамилбордихлорида и 50 мл эфира. Затем реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 час. Осадок солянокислого анилина (31 г) промывался дважды эфиром и многократно экстрагировался горячим бензолом. От фильтрата отгонялись растворители и остаток нагревался в течение часа при 90°; выпавший в небольшом количестве осадок солянокислого анилина отфильтровывался, и фильтрат подвергался фракционированной перегонке. Получено 18,8 г изоамил-бис(фениламино)бора (46,6%) с т. кип. 142—143°/0,07 мм;  $d_4^{20}$  0,9954;  $n_D^{20}$  1,5700.

Найдено %: C 76,88; 76,61; H 8,68; 8,59; B 4,07; 3,98  
C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>BN<sub>2</sub>. Вычислено %: C 76,70; H 8,71; B 4,07

## 7. В-Триизоамил-N-трифенилборазол

Изоамил-бис(фениламино)бор (11,1 г), помещенный в колбочку с нисходящим холодильником, нагревался на металлической бане. При 300° началась отгонка анилина; далее температура бани постепенно (в течение 2 час.) повышалась до 365°. Отогналось 3 г анилина. Остаток, закристаллизовавшийся при комнатной температуре, перегонялся в вакууме. Получено 3 г (83,3%) желтоватого, быстро затвердевающего вещества с т. кип. 178—185°/0,03 мм. После повторной перегонки В-триизоамил-N-трифенилборазол имел т. кип. 180—181°/0,03 мм, т. пл. 93,5—95,5°.

Найдено %: C 76,45; H 9,45; B 6,34  
C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено %: C 76,33; H 9,32; B 6,25

М найдено 475, вычислено 519.

Вещество хорошо растворимо в эфире, бензоле, изопентане.

## 8. В-Триизоамилборазол

Через эфирный раствор изоамилбордихлорида (6,8 г в 150 мл эфира), охлажденный до —50°, пропускали ток сухого аммиака. Затем реакционная смесь перемешивалась час при комнатной температуре, выделившийся осадок хлористого аммония (4,4 г) отфильтровывался и промывался эфиром. От фильтрата отгонялся эфир и остаток перегонялся. Получено 2,1 г (48,7%) В-триизоамилборазола в виде бесцветной жидкости с т. кип. 114—115,5°/0,1 мм;  $d_4^{20}$  0,8485;  $n_D^{20}$  1,4538.

Найдено %: C 62,07; 61,80; H 12,43; 12,61; B 10,84  
C<sub>15</sub>H<sub>36</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено %: C 61,93; H 12,47; B 11,16

М найдено 282, вычислено 291.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
25 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1123.
- <sup>2</sup> Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1125.
- <sup>3</sup> Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1080.
- <sup>4</sup> Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 777.
- <sup>5</sup> E. Wiberg, Naturwiss., 35, 182 (1948) <sup>6</sup> R. Booth, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 74, 1415 (1952). <sup>7</sup> H. Snyder, J. Kuck, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 60, 105 (1938).



Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, К. А. ПЕЧЕРСКАЯ, А. Н. АХРАМОВИЧ  
и Л. М. МИНАКОВА

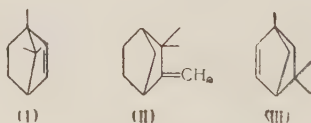
## СТЕРЕОХИМИЯ $\sigma, \pi$ -СОПРЯЖЕНИЯ

### АВТООКИСЛЕНИЕ ЖЕСТКИХ АЛЛИЛЬНЫХ СИСТЕМ

В предыдущих наших работах о пространственных условиях  $\sigma, \pi$ -сопряжения <sup>(1)</sup> было показано, что в жестких бициклических структурах  $C - H$  и  $C - Hg$  связь у головы моста бициклической структуры, находящаяся в  $\alpha$ -положении к карбонилу, не активируется карбонилем. Ртуть  $\alpha$ -хлор-меркуркамфенилона и меркур-бис- $\alpha$ -камфенилона не замещается на водород при действии кислот и не обменивается на радиоактивную ртуть  $Hg^{203}$  и  $Hg^{203}Cl_2$ , как это происходит в  $\alpha$ -меркурированных кетонах с ртутью, не расположенной у головы моста.  $\alpha$ -Водородный атом камфенилона не нитрозируется, не сульфuriруется и не бромруется. Обычно  $\sigma, \pi$ -сопряженные системы  $A - C - C = O$  при перпендикулярном расположении оси связи и  $\pi$ -плоскости выключено. Активация  $C - H$ -связи наблюдается и в аллильных системах  $H - C - C = C$ . Наряду с гетеролитическим замещением (металлирование) им особенно свойственны (в отличие от  $H - C - C = O$ -систем) гомолитические замещения водорода (гомолитическое  $\pi$ -сопряжение <sup>(1a)</sup>). Так, аллильный водород бромруется бромсукцинимидом и окисляется по гидроперекиси кислородом воздуха — реакции, текущей цепным механизмом. Таково окисление тетралина в гидроперекись (2), циклогексена (3), изопропилбензола (4),  $\Delta^3$ -*n*-ментена (5) и других терпенов, цикленов и алкилбензолов.

Настоящая работа ставит целью выяснить, существуют ли те же условия выключения  $H - C - C = C$ -сопряжения, какие доказаны нами для  $H - C - C = O$ -сопряжения.

Мы исследовали способность к окислению кислородом таких терпеновых углеводов, в которых (благодаря наличию метиленового моста) связь  $C - H$  в  $\alpha$ -положении к двойной связи оказывается пространственно закреплённой относительно последней, а именно: борнилена (I), камфена (II) и  $\delta$ -фенхена (III).

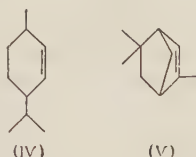


В указанном смысле эти углеводороды являются соединениями с жесткой структурой. В реакцию окисления мы вводили два образца борнилена и камфена, полученные разным путем, чтобы исключить возможность ошибки из-за примесей.

Оказалось, что эти три углеводорода в опытах по многочасовому окислению кислородом при 40, 60 и 80° в присутствии таких активных инициаторов, как стеараты кобальта и марганца, не поглощают кислорода. Из раствора после окисления углеводороды возвращались в неизменном виде.

В этих условиях нежесткие аллильные системы легко окисляются молекулярным кислородом в присутствии или даже в отсутствие инициаторов.

Для сравнения нами было проведено в аналогичных условиях автоокисление углеводородов с близкими, но не жесткими\* структурами, а именно  $\delta^2$ -*n*-ментена (IV) и  $\gamma$ -фенхена (V)



$\Delta^2$ -*n*-ментен проявлял обычную для аллильной группы способность окислению кислородом. Так, уже при 40° окисление  $\Delta^2$ -*n*-ментена в присутствии стеарата кобальта шло с нормальной для подобных углеводородов скоростью. После отгонки неизмененного  $\Delta^2$ -*n*-ментена полученная в результате окисления гидроперекись была перегнана в вакууме и были определены ее константы. В случае  $\gamma$ -фенхена возможность окисления имеется и о метильной группе, для которой характерна меньшая скорость окисления; однако и этот углеводород оказался способным к окислению при достаточно мягких условиях. При 60° он окислялся медленно, в то время как при 80° окисление  $\gamma$ -фенхена происходило с нормальной скоростью.

Таким образом, описываемые здесь опыты показывают, что на гомоли- тическом  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжении проявляется влияние тех же пространственных факторов, что и при гетеролитическом.

Действительно, в борнилене, фенхене и камфене пространственные отношения изучаемой СН-связи и двойной связи те же, то и в камфенилоне. В этих углеводородах ось  $\sigma$ -связи аллильного водорода жестко закреплена в результате наличия метилового моста в положении, близком к перпендикулярному относительно оси  $\pi$ -связи.

Следует ожидать, что и в других углеводородах с аллильной системой, тот же водород в жестком СН-звене с связью С — Н, закрепленной перпендикулярно к оси  $\pi$ -связи (как, например,  $\alpha$ -водород у основания мостика в молекуле  $\alpha$ -пинена), не будет проявлять обменоспособности. Поэтому ныне существующая схема превращения  $\alpha$ -пинена в соберол<sup>(6)</sup> сомнительна и подлежит проверке.

### Экспериментальная часть

Получение борнилена было проведено двумя методами: 1) из борнеола ксантогеновым методом Чугаева<sup>(7)</sup>, т. пл. 101—102°; 2) из хлористого борнила по методике Меервейна<sup>(8)</sup>, с дополнительной очисткой от примесей камфена, т. пл. 104—105°. Литературные данные: т. пл. 103—104°<sup>(7)</sup> и 103—104°, 107°<sup>(8)</sup>.

Получение камфена осуществлено: 1) дегидратацией изоборнеола<sup>(9)</sup>, т. пл. 46—48°, т. кип. 158—160°, 2) дегидратацией борнеола<sup>(10)</sup>, т. пл. 47—49°. Литературные данные: т. пл. 47—53°<sup>(10)</sup>, т. пл. 45—46°, т. кип. 158—159°<sup>(11)</sup>.

$\delta$ - и  $\gamma$ -фенхены получались дегидратацией фенхилового спирта, с последующей многократной фракционировкой продукта дегидратации<sup>(12)</sup>.  $\delta$ -Фенхен: т. кип. 139—141°,  $n_D^{20}$  1,4510,  $d_4^{20}$  0,8465. Литературные данные: т. кип. 140—141°,  $n_D^{20}$  1,4502,  $d_4^{20}$  0,8397<sup>(12)</sup>; т. кип. 139—140°,  $n_D^{20}$  1,4486,  $d_4^{20}$  0,8433<sup>(13)</sup>; т. кип. 138,5—141°,  $n_D^{20}$  1,4505,  $d_4^{20}$  0,8376<sup>(14)</sup>.

$\gamma$ -Фенхен: т. кип. 146—147°,  $n_D^{20}$  1,4589,  $d_4^{20}$  0,8553. Литературные данные: т. кип. 145—147°,  $n_D^{17}$  1,46072,  $d_4^{20}$  0,8547<sup>(12)</sup>.

\* В смысле относительного закрепления в пространстве соответствующей  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.

Получение  $\Delta^2$ -*n*-ментена проводилось восстановлением  $\alpha$ -терпинена ( $n_D^{20}$  1,4650. Литературные данные ( $n_D^{20}$ ), т. кип. 52—53,5°/10 мм; 154,5—157,5°/746 мм,  $n_D^{20}$  1,4650. Литературные данные ( $n_D^{20}$ ), т. кип. 55—56°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4610.

Для очистки углеводородов от следов примесей, влияющих на скорость окисления, все исследуемые углеводороды перед окислением многократно перегонялись над металлическим натрием.

О к и с л е н и е производилось на установке, состоящей из термостата снабженного механической мешалкой, на которой укрепляется реакционный сосуд «утка». Термостат снабжен также нагревателем, который включается в сеть через реле, контактным и контрольным термометрами. Из газометра кислород поступает в эвдиометрическую трубку через склянку Дрекселя с 50% раствором едкого кали. Из эвдиометра кислород поступает в реакционный сосуд, проходя через систему из двух колонок и склянки Тищенко. Одна из колонок заполняется натронной известью и хлористым кальцием, другая — только хлористым кальцием. Склянка Тищенко заполнена пятиокисью фосфора. Все части системы соединены резиновыми трубками. Перед началом опыта система проверялась на герметичность. Окисление велось кислородом при атмосферном давлении. В «утку» помещалась навеска углеводорода в растворителе и навеска инициатора (стеарат марганца или кобальта), составлявшая 0,2 вес.% от окисляемого вещества. Для вытеснения из системы воздуха в течение 15 мин. пропускался ток кислорода, затем «утка», закрывалась и помещалась в термостат. Когда реакцион

Таблица 1<sup>1</sup>

Углеводород	Навеска, г	Растворитель	Время окисления, час.	Температура, °C	Объем поглощ. O <sub>2</sub> , мл	Примечания
Борнилен из борнеола	1,0	Бензол 20 мл	6	40	1,8	а
	12,0	Бензол 18 мл	6	60	1,06	б, в
	1,0	Нафталин 10 г	6	82	3,9	б
Борнилен из хлористого борнила	3,5	Бензол 5 мл	6	60	3,7	б, в
Камфен из изоборнеола	10,0	Бензол 20 мл	6	40	2,5	а
	10,0	То же	6	50	2,3	а, г
	10,0	» »	6	60	2,7	а, г
	10,0	Без растворит.	9	60	4,0	а, г
	10,0	» »	6	80	4,3	а, г
	1,0	Бензол 2 мл	6	40	2,0	а, г
Камфен из борнеола	1,0	Без растворит.	8	60	2,7	а
$\delta$ -Фенхен	1,0	» »	6	80	3,5	а
$\Delta^2$ - <i>n</i> -Ментен	15,8	» »	18,5	40	907	а, б,
$\gamma$ -Фенхен	2,5	» »	13	60	35,0	а, в,
	2,5	» »	21	80	165,4	а, в,

Примечания. 1. В глухих опытах с 20 мл бензола и 0,002 г стеарата кобальта (или марганца) при 60° за 6 час. уменьшение объема кислорода достигало 3,7 мл.

2. а — с добавкой 0,2% по весу стеарата марганца.

б — с добавкой 0,2% стеарата кобальта.

в — возвращенный из опыта борнилен имел т. пл. 93—95°.

г — возвращенный из опытов камфен имел т. пл. 47—48°.

д — из окисленного раствора разгонкой в вакууме возвращенно 9,4 г неокисленного ментена. При дальнейшей разгонке в вакууме собраны фракции: I фракция: т. кип. 50—52°/0,31 мм,  $n_D^{20}$  1,4805; II фракция: т. кип. 72°/0,31 мм. В колбе остался тягучий неперегоняющийся остаток. II фракция представляет собой гидроперекись  $\Delta^2$ -*n*-ментена со следующими константами: т. кип. 72°/0,31 мм,  $d_4^{20}$  1,0072,  $n_D^{20}$  1,4960,  $MR_D$  49,30. Вычислено для  $C_{10}H_{18}O_2$   $MR_D$  49,45; молекулярный вес: найдено 165, вычислено 170.

е — продукт окисления подвергался разгонке в вакууме. После отгонки неокисленного  $\gamma$ -фенхена собрана фракция в количестве 0,4 г, т. кип. 50°/0,1 мм,  $n_D^{20}$  1,4765. Продукт выделяет йод из подкисленного раствора йодистого калия.

ный сосуд принимал температуру термостата, отмечался уровень кислорода в эвдиометре, после чего через равные промежутки времени отмечалось количество поглощенного кислорода, в табл. 1 приведенное к нормальным условиям.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
21 IV 1958

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> а) А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, № 132, 5 (1950); б) А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 592; в) А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, Т. П. Толстая, Уч. зап. МГУ, № 132, 66 (1950); г) А. Н. Несмеянов, И. И. Крицкая, ДАН, 121, № 3 (1958). <sup>2</sup> R. Griegee, H. Logel, Chem. Ber., 84, 215 (1951). <sup>3</sup> A. Farkas, E. Passaglia, J. Am. Chem. Soc., 72, 3333 (1950). <sup>4</sup> Н. Носк, S. Lang, Ber. 77, 257 (1944). <sup>5</sup> Н. Носк, Ber., 75, 300, 313 (1942); К. А. Печерская, К. А. Красник, Уч. зап. Белорусск. гос. унив., № 20, 173 (1954). <sup>6</sup> В. М. Никитин, Химия терпенов и смоляных кислот, 1952, стр. 177. <sup>7</sup> Л. А. Чугаев, ЖРФХО, 36, 1039 (1904). <sup>8</sup> Н. Meergwein, Ber., 55, 2533 (1922). <sup>9</sup> S. Moyscho, F. Ziolkowski, Lieb. Ann., 340, 61 (1905). <sup>10</sup> М. Коновалов, ЖРФХО, 32, 361 (1900). <sup>11</sup> Е. Вагнер, ЖРФХО, 28, 65 (1896). <sup>12</sup> G. Kottarra, R. Roschier, Lieb. Ann., 470, 129 (1929). <sup>13</sup> С. С. Наметкин, А. К. Руженцева, ЖРФХО, 48, 450 (1916). <sup>14</sup> W. Qvist, Lieb. Ann., 417, 278 (1918). <sup>15</sup> F. Semmler, Ber., 42, 526 (1909).



А. М. РУБИНШТЕЙН и В. И. ЯКЕРСОН

## НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 14 IV 1958)

Изучение кинетики термического разложения солей карбоновых кислот представляет интерес потому, что знание ее может помочь установлению роли образования и разложения этих соединений при парофазной каталитической кетонизации кислот, используемой в качестве метода получения кетонов в особенности несимметричных. Примером такой кинетики может служить распад ацетатов. По Сквibu (1) и Ипатьеву (2), парофазная кетонизация уксусной кислоты может протекать с промежуточным образованием ацетатов и их последующим распадом на карбонат металла и ацетон. Такой же вывод вытекает из работы Нефедова с сотр. (3), однако высказаны и иные представления о ходе этой реакции (4-7).

Исследование кинетики разложения ацетатов Mg, Ca, Sr и Ba представлялось целесообразным в связи с наблюдением редкого случая образования объемной фазы промежуточного соединения — ацетата при каталитической кетонизации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  над карбонатами Ca и Ba в некотором температурном интервале, сделанным на основе рентгенографических данных в работе (8). В настоящей работе мы предполагали определить начальные температуры разложения, а также величины констант скоростей реакций и энергий активации с тем, чтобы затем сравнить их с соответствующими величинами для каталитической кетонизации.

Скорость химической реакции не может быть предсказана на основании изменения свободной энергии, однако для однотипных реакций, характеризующихся одним и тем же активированным комплексом, существует определенная связь между кинетическими и термодинамическими характеристиками реакций (9). Изменения свободной энергии в процессе разложения ацетатов  $\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2 = \text{MeCO}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{COCH}_3$  при различных катионах и условиях процесса были рассчитаны по методу Темкина — Шварцмана (10).

$$\Delta F_T^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c'),$$

причем величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  были взяты из справочника Россини по термодинамическим свойствам, а также из некоторых других источников, а недостающие значения абсолютных энтропий для ацетатов Mg, Ca, Sr и Ba были рассчитаны приближенными способами по формулам Истмена (11) и Веннера (12). Ход изменений свободной энергии с температурой представлен на рис. 1, показывающем, что соответствующие ему равновесные выходы изменяются в последовательности  $\text{BaAc}_2 > \text{SrAc}_2 > \text{CaAc}_2$  при 350—480° и  $\text{CaAc}_2 > \text{SrAc}_2 > \text{BaAc}_2$  при 480—550°. Ниже 350°

$\Delta F$  становится положительной величиной, константа равновесия очень мала, и в случае Ca-, Sr- и Ba-ацетатов представляет низшую температуру их разложения. Аналогичные расчеты для ацетата Mg показали, что реакция по вышеприведенной схеме не идет. Действительно, в этом случае рас

ад идет с образованием окиси, как это показал рентгеноструктурный анализ.

Разложение ацетатов мы изучали термогравиметрическим методом в вертикальной трубчатой электропечи с ХК-термопарой в зоне реакции; кварцевая или сделанная из пирекса чашечка с веществом была подвешена непосредственно на торзионных весах. Навески составляли около 1 мм, подъем температуры до температуры начала реакции производился со скоростью град/мин. Термогравиметрические кривые рис. 2 показывают, что разложение  $\text{MgAc}_2$  начинается при  $300^\circ$ ,  $\text{CaAc}_2$ — около  $370^\circ$  и  $\text{SrAc}_2$ — около  $400^\circ$ , т. е. при несколько более низких температурах, чем это было определено Кренигом (<sup>13</sup>). Повторение опытов с предварительно обезвоженными ацетатами дало такие же результаты.

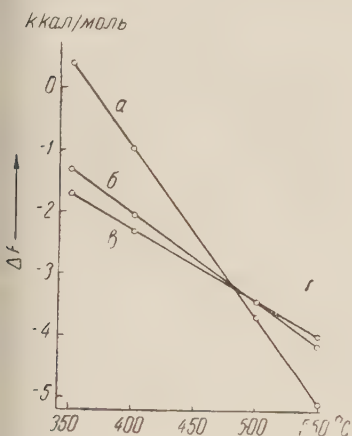


Рис. 1. Ход изменения свободной энергии реакции разложения ацетатов Ca (а), Sr (б) и Ba (в) с температурой

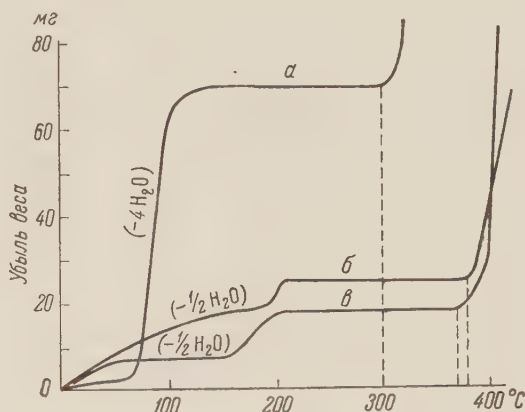


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения ацетатов Mg (а), Sr (б) и Ca (в)

При проведении опытов наблюдались следующие осложнения в течение процесса, на которые никто из исследователей не обращал внимания: 1) температурный режим процесса оказывается нестационарным и 2) в присутствии кислорода воздуха имеют место какие-то химические изменения. Действительно, по достижении начальной температуры разложения навеска самопроизвольно разогревается, и ее температура, например в случае  $\text{CaAc}_2$ , возрастает на  $70^\circ$ , после чего вновь падает до температуры печи. Специальными опытами с термопарой, помещенной внутрь вещества, найдено, что при общей продолжительности разложения 10 мин. такое максимальное повышение температуры происходит через 5 мин. Далее, визуальные наблюдения за реакцией показали, что белое в начале реакции вещество обугливается. Если прервать реакцию, вынув навеску из печи, навеска сохраняет темный цвет. Рентгенографически мы установили, что на этой стадии масса состоит из  $\text{CaAc}_2$  с примесью небольшого количества  $\text{CaCO}_3$ .

Если доводить реакцию до конца, то углистый налет, являющийся результатом побочной реакции, исчезает, по-видимому, в результате окисления. Та же картина наблюдалась в опытах в токе  $\text{N}_2$  или  $\text{CO}_2$  с содержанием  $\text{O}_2$  порядка 1% и отсутствовала при опытах в запаянной трубке с предварительно продувкой азотом, не содержащим примеси  $\text{O}_2$ .

Кинетические кривые, построенные для разложения  $\text{CaAc}_2$  по полученным нами в интервале  $385\text{—}435^\circ$  данным, приведены на рис. 3 а. Они показывают, что мономолекулярная реакция разложения этого соединения не вписывается в рамки классических представлений. Только в средней части кривые подчиняются уравнению 1-го порядка. Скорость разложения сильно

зависит от материала стенок сосуда: в чашечке из пирекса она больше, чем в кварцевой. При уменьшении навески  $\text{CaAc}_2$  с 1,7 до 0,6 мМ скорость реакции уменьшается. В пирексе быстрая вначале реакция замедляется, а затем вновь ускоряется. При добавлении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  улучшается отвод тепла (реакция сильно экзотермична) и кривые спрямляются. Энергия активации, рассчитанная по прямолинейным средним участкам кривых рис. 3 а, составляет 90 ккал/моль. Учитывая описанные выше аномалии, мы приходим к выводу, что приведенные Ридом (<sup>14</sup>) кинетические кривые (как и кривые рис. 3 а) являются на самом деле ложнокинетическими и не могут служить доказательством в пользу радикального механизма разложения ацетатов предложенного им.

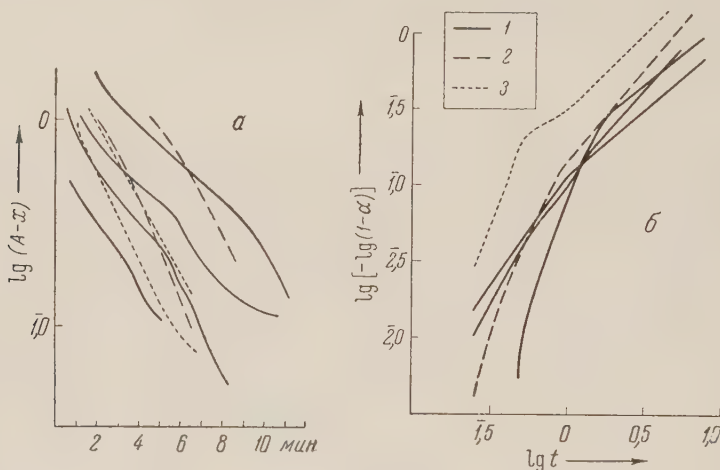


Рис. 3. Кинетические кривые разложения ацетатов кальция в различных условиях при 385—435°. а — в координатах мономолекулярного уравнения, б — в координатах топокинетического уравнения Ерофеева. 1 — в пирексе, 2 — в кварце, 3 — в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Гораздо более строгие результаты дает расчет по топокинетическому уравнению Ерофеева (<sup>15</sup>)  $\alpha = 1 - e^{-kt^n}$  в его логарифмической форме (см. рис. 3 б). Оно описывает до 100% разложения в опытах, проведенных в чашечке из пирекса, от 30—40 до 80—90% в опытах, проведенных в кварцевой чашечке, и от 50 до 100% — в опытах с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ускорение реакции в начальной стадии, вероятно, обусловлено самодроблением вещества.

Степенной показатель  $n$  близок к единице (0,813—1,26). Таким образом разложение ацетата Са происходит путем роста плоских ядер реакции (<sup>16</sup>).  $\lg k$  заметно уменьшается при изменении материала сосуда — для кварца он меньше, чем для пирекса. Разбавление вещества инертным носителем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) уменьшает  $\lg k$  незначительно. С увеличением навески вещества с 0,57 до 1,14 и 1,7 мМ  $\lg k$  увеличивается, а  $n$  несколько уменьшается. Уменьшение  $n$  указывает на повышение термодинамической устойчивости начальных центров. Расчет энергии активации дает значительно более разумные величины, чем расчет по классическому уравнению 1-го порядка. Так  $E_{\text{ак}}$ , вычисленная по графику в координатах  $\lg k - \frac{1}{T^\circ\text{K}}$  равна 24 ккал/моль для опытов в кварцевой чашечке (навеска 1,7 моля), 29,6 ккал/моль — при пирексовой чашечке (навеска 1,14 ммоль) и 38 ккал/моль в случае добавки 100 мг  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (навеска 1,14 ммоль).

Классическое уравнение мономолекулярной реакции значительно хуже описывает кинетику процесса разложения ацетата во всех случаях, кроме

тов с добавкой инертного вещества ( $Al_2O_3$ ). Очевидно, в этом случае каталитическое действие твердого продукта реакции подавляется  $Al_2O_3$ . В заключение отметим, что дополнительные опыты показали, что облучение навески во время реакции у.-ф. светом не меняет кинетики процесса.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
4 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. R. Squibb, J. Am. Chem. Soc., **17**, 187 (1895); **18**, 231 (1896). <sup>2</sup> В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, **40**, 514 (1908). <sup>3</sup> В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, А. Скульский, ЖФХ, **29**, 2236 (1955). <sup>4</sup> E. Vamberger, Ber., **43**, 3517 (1910). <sup>5</sup> С. И. Каневская, М. М. Шемякин, Э. М. Бамдас, Бер., **67**, 8 (1934); **68**, 257 (1935). <sup>6</sup> Э. М. Бамдас, М. М. Шемякин, ЖОХ, **18**, 324 (1948). <sup>7</sup> O. Neuenhofer, R. Paschke, Ber., **72**, 919 (1939). <sup>8</sup> А. М. Рунштейн, Н. А. Прибыткова, ДАН, **78**, 917 (1951). <sup>9</sup> В. А. Комаров, ДАН, **87**, 621 (1952); ЖФХ, **27**, 1748 (1953). <sup>10</sup> М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, ДАН, **17**, 259 (1948). <sup>11</sup> F. D. Eastman, J. Am. Chem. Soc., **45**, 80 (1923). <sup>12</sup> Р. Веннер, Термохимические расчеты, 1950. <sup>13</sup> W. Krönig, Z. angew. Chem., **37**, 667 (1924). <sup>14</sup> R. J. Read, J. Chem. Phys., **21**, 377 (1953). <sup>15</sup> Б. В. Ерофеев, ДАН, **52**, 515 (1946). <sup>16</sup> П. И. Белькевич, Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, № 1, 65 (1953).



Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ, Г. Б. МАНЕЛИС и А. Г. МЕРЖАНОВ

ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО  
РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 IV 1958)

При изотермическом разложении большинства взрывчатых веществ наблюдается самоускорение реакции. В научной и учебной литературе взрывчатым веществам для описания кинетики этих реакций пользуются классическим уравнением автокатализа:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1(1 - \eta) + k_2\eta(1 - \eta),$$

где  $\eta$  — глубина превращения, а  $k_1$  и  $k_2$  — кинетические константы. Однако во многих случаях кинетические кривые не укладываются в это уравнение. Между вычисленными и экспериментальными кривыми получаются существенные расхождения как по виду самих кинетических кривых, так и по положению максимума скорости реакции. Эти расхождения в известной мере вносят путаницу в вопрос о механизме протекания самой реакции. В литературе <sup>(1)</sup>, например, приводятся случаи, когда самоускорение термического распада в. в. объясняется наличием цепных разветвленных и консективных реакций, хотя экспериментальных фактов, подтверждающих наличие таких реакций не приводится. В то же время преобладающее число экспериментальных результатов показывает, что термический распад конденсированных в. в. протекает с автокатализом конечными продуктами реакции <sup>(2)</sup>.

Подробное рассмотрение термического разложения в. в. приводит к выводу, что по условиям протекания процесса эти реакции существенно отличаются от обычных реакций, для которых было получено классическое уравнение автокатализа (реакции в газах и растворах). Дело в том, что при разложении конденсированных в. в., как правило, большую часть продуктов составляют газы. Удаление газообразных продуктов из зоны реакции приводит к уменьшению реакционного объема в процессе разложения, что влияет на кинетику протекания реакции.

В данной работе мы рассматриваем формально-кинетические закономерности термического разложения в. в. в жидкой фазе с учетом изменения объема. Так как в подавляющем большинстве случаев при смешении двух или нескольких компонентов практически не происходит изменения объема, то в первом приближении можно считать, что объем конденсированной фазы является аддитивной функцией объемов непрореагировавшего вещества и конденсированного остатка, образовавшегося к данному моменту времени. Таким образом, объем жидкой фазы можно считать линейной функцией глубины превращения:

$$v = v_0(1 - \mu\eta),$$

где  $\mu = \frac{v_0 - v_{\text{ост}}}{v_0}$  — глубина изменения объема при полном разложении

$v_0$  — начальный объем вещества,  $v_0$  — объем конденсированного остатка

Полученное кинетическое уравнение реакции  $n$ -го порядка, протекающей в условиях переменного объема, имеет вид

$$\frac{d\eta}{dt} = k \frac{(1-\eta)^n}{(1-\mu\eta)^{n-1}} \quad (2)$$

Если изменение объема в процессе разложения достаточно велико ( $\mu \approx 1$ ), то уравнение (2) превращается в уравнение простой мономолекулярной реакции. Это указывает на то, что реакции 1-го порядка, которые часто наблюдаются при разложении в. в., в действительности могут протекать как по моно-, так и по бимолекулярному закону.

Учет изменения объема при автокатализе конечными конденсированными продуктами разложения также приводит к изменению характера кинетических кривых. В этом случае наше кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1(1-\eta) + k_2\alpha(1-\mu)\frac{\eta(1-\eta)}{1-\mu\eta}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — доля катализатора в конденсированном остатке.

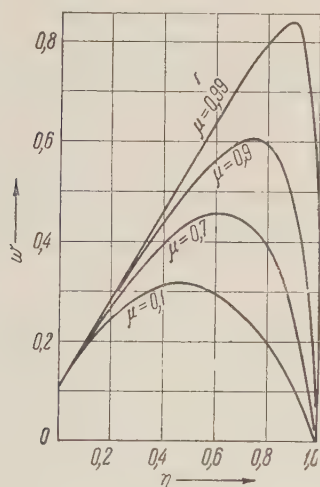


Рис. 1. Зависимость скорости реакции  $w = \frac{d\eta}{d\tau}$  от глубины превращения по уравнению (3).  $\eta_0 = 0,1$

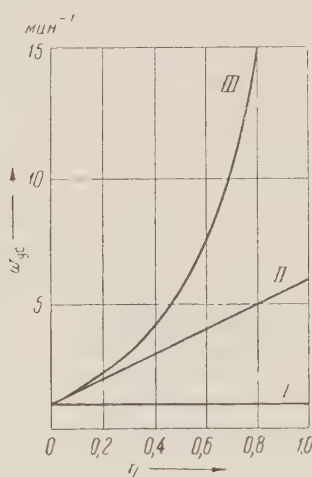


Рис. 2. Зависимость удельной скорости  $w_{уд} = \frac{1}{1-\eta} \cdot \frac{d\eta}{dt}$  от глубины превращения. I — реакция первого порядка, II — автокатализ первого порядка (уравнение (1)), III — кривая по уравнению (3)

При  $\mu = 0$  (предельный случай: изменения объема в ходе реакции не происходит) уравнение (3) превращается в классическое уравнение автокатализа (1). Интегрирование (3) дает

$$+ (1-\mu)\eta_0] k_2\alpha(1-\mu)t = \frac{1}{1-\mu\eta_0} \ln\left(1 + \frac{1-\mu\eta_0}{\eta_0}\eta\right) - (1-\mu) \ln(1-\eta),$$

$$\text{е } \eta_0 = \frac{k_1}{k_2\alpha(1-\mu)}.$$

На рис. 1 представлена расчетная зависимость скорости реакции от глубины превращения при заданном  $\eta_0$  и различных  $\mu$ . Как видно из этого рисунка, величина максимальной скорости и глубина превращения  $\eta_{\text{макс}}$ , на которой она достигается, сильно зависят от величины  $\mu$ . При больших  $\mu$ ,

$\eta_{\text{макс}}$  близко к единице, т. е. максимум скорости находится в конце разложения. Величину  $\eta_{\text{макс}}$  можно рассчитать по формуле:

$$\eta_{\text{макс}} = \frac{(1 - \mu\eta_0) - \sqrt{(1 - \mu)(1 - \mu\eta_0)}}{\mu(1 - \mu\eta_0)}.$$

Особенно наглядно различие между уравнениями (1) и (3) проявляется на кривых зависимости удельной скорости  $\frac{1}{1 + \eta} \frac{dn}{dt}$  от глубины превращения (рис. 2).

При проведении термического разложения в. в. в присутствии относительно больших количеств сильных катализаторов протекает простая каталитическая реакция. Кинетическое уравнение с учетом изменения объема в этом случае имеет вид

$$\frac{d\eta}{dt} = k\beta \frac{1 - \eta}{1 - \mu\eta},$$

где  $\beta$  — доля добавленного катализатора смеси.

Изменение объема реагирующего вещества не играет роли при автокатализе газообразными продуктами, так как концентрация растворенных газов определяется только давлением и температурой и не зависит от объема жидкой фазы. В связи с этим разложение в. в., проводимое в замкнутой системе, когда давление газообразных продуктов пропорционально глубине превращения, должно подчиняться классическому уравнению автокатализа.

Таким образом, учет изменения объема в процессе разложения позволил получить выражение, описывающее кинетику термического разложения в. в. при автокатализе незначительными конденсированными продуктами реакции. Экспериментальные данные, полученные

при разложении ряда веществ в жидкой фазе, находятся в хорошем согласии с предложенным уравнением. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. На рис. 3 представлена зависимость удельной скорости от глубины превращения при термическом разложении этилендиаминдинитрата (по данным Робертсона<sup>(3)</sup>), при  $T = 238^\circ \text{C}$ . Совпадение расчетной кривой с экспериментальными точками указывает на справедливость уравнения (3).

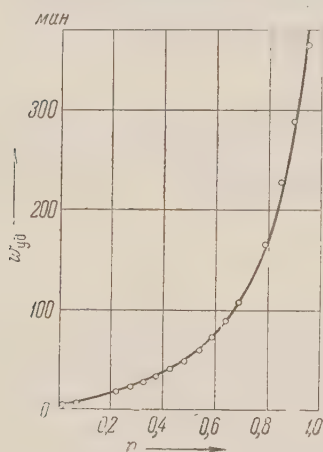


Рис. 3. Зависимость удельной скорости реакции от глубины превращения при разложении этилендиаминдинитрата. Точки — экспериментальные данные Робертсона<sup>(3)</sup>. Кривая рассчитана по уравнению (3).  $k_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ;  $k_2 \alpha (1 - \mu) = 58,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ;  $\mu = 0,90$ ;  $t = 238^\circ \text{C}$

Поступило  
8 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, 1957.
- <sup>2</sup> C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1920, 721; С. З. Рогинский, А. М. Магид, ЖФХ, 2, 263 (1931).
- <sup>3</sup> A. J. B. Robertson, J. Am. Chem. Soc. 67, 221 (1948).

М. А. ПРОСКУРНИН, Е. В. БАРЕЛКО и Л. И. КАРТАШЕВА

**ВОДА КАК СЕНСИБИЛИЗАТОР РАДИАЦИОННОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ  
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 15 III 1958)

Получение фенола прямым окислением бензола является одной из существенных задач, которой посвящен ряд работ (<sup>1-3</sup>). Авторами настоящего сообщения ранее было исследовано радиолитическое окисление бензола в фенол в водном растворе, причем при комнатной температуре было открыто катализирующее влияние на эту радиационно-химическую реакцию ионов железа (<sup>4</sup>). При повышении температуры опыта было наблюдеено автоускорение реакции, говорившее в пользу развития цепного механизма окисления (<sup>5</sup>). Радиационное инициирование разветвленных цепных процессов применялось также, как известно, при окислении предельных углеводородов (<sup>6,7</sup>).

Настоящее сообщение посвящено обнаруженному авторами окислению бензола в водной фазе по разветвленно-цепному механизму и, особенно, исследованию роли воды как сенсibilизатора процесса радиационного инициирования.

В качестве источника излучения использовался  $\text{Co}^{60}$ , активностью приблизительно 1400 г-экв. радия. Опыты проводились в автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали марки 1X18H9T, снабженном специальной печью для обогрева и манометром для измерения давления.

Средняя мощность дозы, определенная в стеклянном сосуде той же геометрической формы, что и ампула для облучения, составляла 140 г/сек. Градуировка источника проводилась по ферросульфатному методу, выход окисления ионов 2-валентного железа принимался равным 15,6 молекул на 100 эв. Отношение объемных количеств воды и бензола в автоклаве было равно 32 : 1. Для опытов использовался очищенный бензол и дважды перегнанная вода. Все опыты проводились при начальном давлении кислорода 10 атм. в интервале температур 20 — 220°. Анализ на фенол проводился путем экстракции реакционной смеси бензолом, который обрабатывался затем раствором соды (1 N). Фенол определялся в содовом растворе по поглощению в ультрафиолете при  $\lambda = 286 \text{ м}\mu$ . Содержание продуктов смолянистого характера определялось путем отгонки водо-бензольной смеси в вакууме по весу остающегося в сосуде неотгоняющегося полимерного продукта.

На рис. 1 приведены кривые зависимости концентрации фенола от дозы облучения при разных температурах. Для сравнения приведена аналогичная кривая окисления бензола в отсутствие воды (кривая 1). Можно видеть, что в водном растворе реакция уже при температуре 165° имеет ярко выраженный автокаталитический характер. Параллельно с образованием фенола в жидкой фазе наблюдается образование смол (рис. 2). Кинетика образования смолоподобных продуктов окисления идентична по характеру кинетике образования фенола, в частности, максимумы концентрации на кривых концентрация — доза получаются в обоих случаях одновременно (рис. 1, 5, 7, рис. 2, 2, 3). В составе этих продуктов обнаружены фенольные производные и полифенилы.



Еще одним доказательством того, что исследуемая реакция является разветвленным цепным процессом, в котором излучение можно использовать как инициирующий агент, является кинетическая кривая образования фенола в случае, когда облучение было прекращено через 2 часа после начала опыта, а реакция продолжалась самоускоряясь (рис. 3)\*.

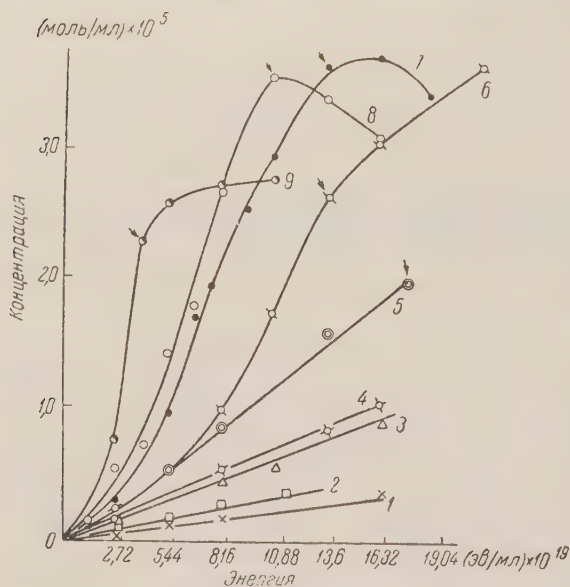


Рис. 1. Зависимость выхода фенола от дозы излучения при разных температурах (мощность дозы 140 г/сек.). 1 — окисление чистого бензола при  $t = 165^\circ$ ; 2—9 — окисление бензола в водном растворе: 2 — при  $t = 20^\circ$ , 3 — при  $100^\circ$ , 4 — при  $115^\circ$ , 5 — при  $135^\circ$ , 6 — при  $165^\circ$ , 7 — при  $190^\circ$ , 8 — при  $200^\circ$ , 9 — при  $220^\circ$ .

понимания процессов окисления. Эта причина кроется, по нашему мнению, главным образом, в различной радиационной стойкости бензола и воды. Выход свободных радикалов из бензола при комнатной температуре по-

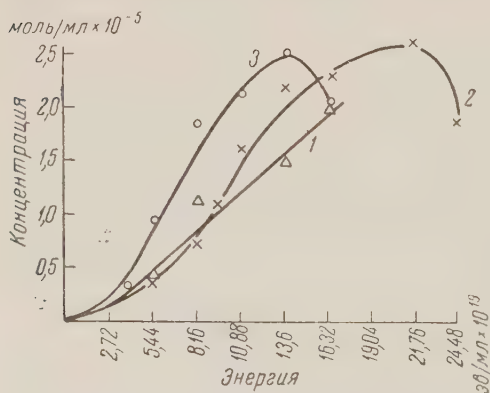


Рис. 2. Зависимость выхода смолообразных продуктов реакции от дозы излучения. 1 — при  $t = 135^\circ$ , 2 — при  $165^\circ$ , 3 — при  $200^\circ$ .

ла в случае, когда облучение было прекращено через 2 часа после начала опыта, а реакция продолжалась самоускоряясь (рис. 3)\*. К образовавшимся за период облучения 8 молекулам фенола на 100 эв энергии добавляется за время последствия 26 молекул, т.е. суммарный выход фенола при температуре  $190^\circ$  в 15—20 раз превышает выход фенола при радиационном окислении бензола в водном растворе при комнатной температуре (8).

В то же время в отсутствие воды при температурах до  $220^\circ$  в аналогичных условиях облучения не удается наблюдать переход к самоускоряющемуся протеканию реакции. Вопрос о причине подобного влияния воды на радиационное инициирование представляется нам фундаментальным для

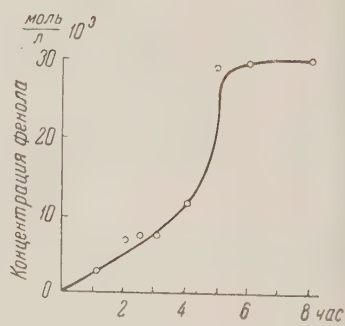


Рис. 3. Последствие облучения

данным Шапиро (9) и Вебера (10) равен 0,5—0,7 на 100 эв. В этих же условиях выход разложения воды составляет 3,66 молекулы на 100 эв (11), что эквивалентно образованию 7—8 радикалов H и OH. Таким образом,

\* Аналогичный ход кинетической кривой последствия наблюдался для смолообразования.

можно считать, что количество свободных радикалов и атомов, образующихся под действием излучения и ответственных, в конечном счете, за инициирование цепного процесса, в случае воды на порядок больше.

Мы считаем, что применение в качестве сенсibilизаторов радиационного инициирования цепных разветвленных процессов веществ, химически инертных, но радиационно нестойких, частным случаем которых является вода, может иметь весьма широкое значение. Следует заметить, однако, что в данном случае роль воды может не ограничиваться только ее влиянием на процесс инициирования. Присутствие воды может влиять и на последующие акты цепного процесса. Так, например, термическое разложение перекиси водорода, образующейся при облучении воды, может быть одним из элементарных актов вырожденного разветвления. Нам удавалось вызывать окисление бензола, вводя в водный раствор перекись водорода и нагревая смесь.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
12 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Иоффе, Я. С. Левин и др., ЖФХ, **28**, 1386, (1954). <sup>2</sup> Н. Frank, über die katalytische Oxidation von Benzol zu Phenol, Докторская диссертация, Цюрих, 1955. <sup>3</sup> Н. М. Эмануэль, Е. М. Денисов, ДАН, **117**, № 3, 458 (1957). <sup>4</sup> М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко, Сборн. работ по радиационной химии, 1955, стр. 99. <sup>5</sup> Е. В. Барелко, Л. И. Карташева, П. Д. Новиков, М. А. Проскурнин, Сборн. докладов на I Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, 1957 г. (в печати). <sup>6</sup> М. А. Проскурнин, Ю. Л. Хмельницкий и др., ДАН, **112**, № 5, 886 (1957). <sup>7</sup> Н. М. Эмануэль, ДАН, **111**, 6, 1286 (1956). <sup>8</sup> G. Steil, Weiss, J. Chem. Soc., **1949**, 3245. <sup>9</sup> L. Bouby, A. Shapiro, J. Chem. Phys., **52**, 645 (1955). <sup>10</sup> E. Weber, P. Forsyth, R. Schuler, Rad. Res., **3**, 13 (1955). <sup>11</sup> C. Hochanadel, G. Ghormley, J. Chem. Soc., **21**, 880 (1953).

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, М. И. ЯНОВСКИЙ,  
Г. М. ЖАБРОВА, О. М. ВИНОГРАДОВА, Б. М. КАДЕНАЦИ и З. А. МАРКОВА

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА $C_4$ , МЕЧЕННЫХ РАДИОУГЛЕРОДОМ $C^{14}$ , С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРОФАЗНОЙ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ РАДИОХРОМАТОГРАФИИ

Широкому использованию меченых веществ в различных отраслях науки и техники мешает недостаточное развитие работ по методам синтеза соединений необычного изотопного состава. Нередко приготовление этих веществ составляет основную трудность при постановке экспериментального исследования.

Как было указано одним из нас <sup>(1)</sup>, неправильным является распространенное мнение, по которому в синтезе соединений необычного изотопного состава все задачи можно решить прямым повторением приемов и методов обычной синтетической химии. Часто приходится считаться с наличием межмолекулярного изотопного обмена, вызывающего понижение содержания мечящего изотопа в целевом продукте. Немаловажным фактором является также сравнительная дороговизна большинства изотопов и малость сведения к минимуму потерь и возможно полного использования мечящего вещества. Все эти обстоятельства вынуждают избегать применения наиболее обременительных приемов обычной синтетической химии и делают естественным поиски типовых упрощенных приемов, шире применяя богатые возможности гетерогенного катализа, позволяющие тонко регулировать направление и глубину желаемой реакции.

В настоящей работе излагаются результаты получения меченых непредельных углеводородов из этилового спирта, меченного радиоуглеродом  $C^{14}$ . Отличительной особенностью излагаемого метода является то, что меченые молекулы получаются одновременно в результате одного каталитического процесса, протекающего на катализаторе синтеза дивинила С. В. Лебедеву, минуя длительные и сложные стадии, принятые для получения этих веществ в обычной синтетической химии.

Работа эта является частным случаем общего принципа синтеза меченых молекул <sup>(1)</sup>, который заключается в том, что проводится групповой синтез, приводящий к получению смеси ряда веществ с необычным изотопным составом, с последующим применением физико-химических методов разделения позволяющих выделить меченые вещества в индивидуальном состоянии.

Особый интерес представляло выделение меченых углеводородов ряда  $C_4$  с различной степенью ненасыщенности и в различных структурно-измерных формах, характеризующихся весьма близкими температурами кипения. Такими углеводородами являлись бутadiен (дивинил) с т. кип.  $4,5^\circ$ ;  $\alpha$ -бутилен с т. кип.  $6,3^\circ$ ;  $\beta$ -бутилен (цис-форма) с т. кип.  $+3,64^\circ$ ;  $\beta$ -бутилен (транс-форма) с т. кип.  $+0,86^\circ$ .

Проведение каталитического синтеза

Каталитический синтез осуществлялся на катализаторе С. В. Лебедева (2) при  $390^\circ$ , в обычной динамической установке, описание которой дано ранее <sup>(5)</sup>. Для синтеза применялся меченый этиловый спирт  $C^{14}H_5C^{14}H_5OH$  с па-

портной удельной радиоактивностью 0,724 Си/мл. Поскольку данное исследование не ставило своей целью выделение продуктов с максимальной удельной активностью, то для удобства работы меченый радиоактивный спирт разбавлялся в отдельных опытах от 5 до 40 раз.

Хроматографическое разделение газообразных меченых продуктов.

Химический и радиохимический анализ и разделение газообразных радиоактивных продуктов осуществлялся на газовом радиохроматографе, описание и принцип действия которого приведены в работе (3). Прибор представляет собой комбинацию обычного газожидкостного или парофазного хроматографа с приспособлением для одновременной непрерывной регистрации радиоактивности и концентрации паров (или газов), покидающих хроматографическую колонку. Регистрация содержания пара в потоке газа-носителя (азот или водород) проводилась обычным термокондуктометрическим

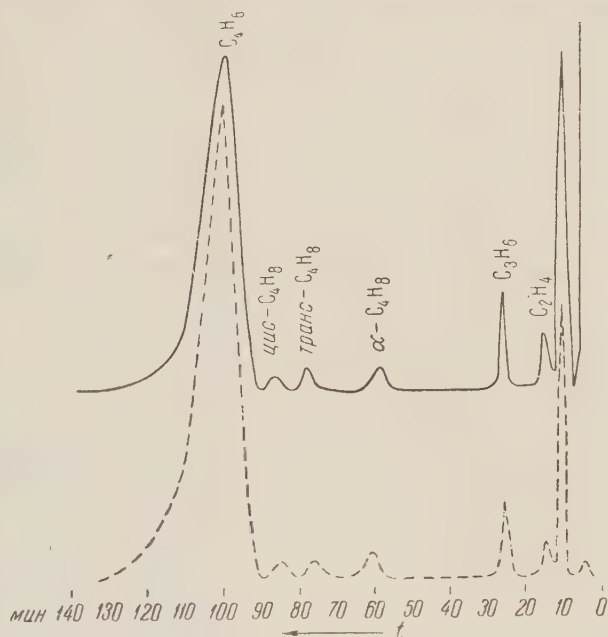


Рис. 1. Хроматограмма смеси газообразных радиоактивных продуктов, полученных на обычном катализаторе

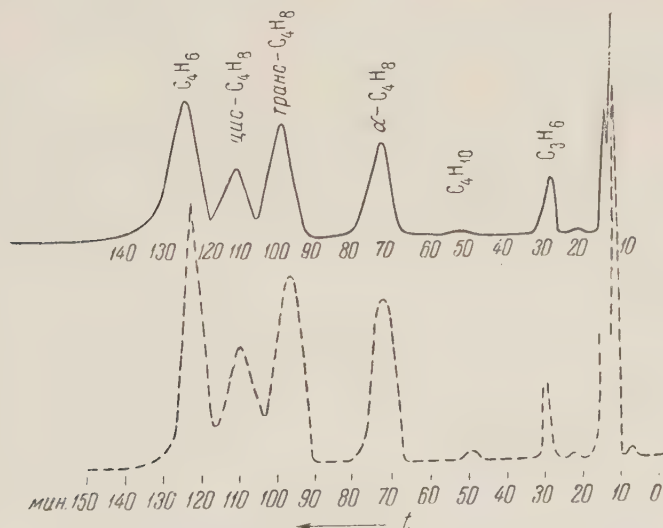


Рис. 2. Хроматограмма смеси газообразных продуктов, полученных при проведении каталитического синтеза на зауглероженном катализаторе

газоанализатором. Для регистрации радиоактивности использовалась проточная радиометрическая кювета с вмонтированными в нее двумя тонкостенными торцовыми счетчиками (4) (толщина окошка 0,8—1 мг/см<sup>2</sup>), вклю-



ченными в схему измерителя скорости счета, с шестью диапазонами на 200, 600, 2000, 6000, 20 000 и 60 000 имп/мин. Показания газоанализатора и измерителя скорости счета записываются одновременно на ленте многопозиционного электронного потенциометра ЭПП-09 с диапазоном 5 мв и 10 мв.

На рис. 1 представлена типичная хроматограмма смеси газообразных радиоактивных продуктов синтеза дивинила по С. В. Лебедеву из меченого спирта ( $C_2^4H_5^{14}OH$ ) на одном из образцов катализатора. Хроматограмма состоит из двух кривых. Нижняя кривая представляет собой запись активности, а верхняя — запись концентрации веществ на выходе из колонны. Легко показать (4), что удельная радиоактивность какого-либо компонента представляет собой, при определенном выбранном масштабе, отношение площадей под соответствующими этому веществу пиками на левой и правой кривой хроматограммы.

Радиохроматограмма показывает, что в условиях опыта основным газообразным продуктом является дивинил (81,3%). Содержание бутиленов не превышает 4,7%.

Термической обработкой катализатора и введением добавок можно изменить соотношение продуктов, как это показано на хроматограмме (рис. 2), снятой после проведения синтеза на зауглероженном катализаторе. Как следует из рис. 2, в данном случае главную массу газообразных продуктов составляют бутилены (51%), а содержание дивинила не превышает 25%. Увеличение содержания бутиленов связано с гидрированием дивинила на закоксованном катализаторе (5). В газе появляются также насыщенные углеводороды (бутан).

Характерно, что удельные активности углеводородов (в имп/мин · см<sup>3</sup>), представленных на хроматограммах рис. 1 и 2, примерно одинаковы.

Газовая смесь, полученная на зауглероженном катализаторе, была подвергнута хроматографическому разделению. В момент времени, отмеченный на хроматограмме точкой А (рис. 3 а), газовый поток, выходящий из колонки, направлялся в ловушку с жидким воздухом. Вымораживание  $\alpha$ - $C_4H_8$  продолжалось до точки В, после чего газ направлялся мимо ловушки в вытяжную систему. В момент, соответствующий В, газ направлялся во вторую ловушку, в которой вымораживание  $\beta$ -транс- $C_4H_8$  продолжалось до момента соответствующего Г. Точно таким же образом вымораживали фракции  $\beta$ -дис- $C_4H_8$  и  $C_4H_6$  (Д, Е, Ж, З). Чтобы убедиться в химической и радиохимической чистоте выделенных веществ фракции  $\alpha$ - $C_4H_8$  и  $\beta$ -дис- $C_4H_8$ , были разморожены и вновь запущены в хроматографическую колонну на повторное радиохроматографирование. Полученная радиохроматограмма представлена на рис. 3 в. Сравнение рис. 3 а и 3 б показывает, что  $\alpha$ - $C_4H_8$  и  $\beta$ -дис- $C_4H_8$  из хроматограммы 3 а перенесены на хроматограмму 3 б в чистом виде без примеси соседних фракций. Аналогичным образом были перенесены фракции  $\beta$ -транс- $C_4H_8$  и  $C_4H_6$  (рис. 3 в).

Для идентификации отдельных фракций были сняты их инфракрасные спектры поглощения. Спектры поглощения были получены на спектрографе ИКС-1 в области 2—15 м, куда попадают частоты деформационных колебаний связей С — Н и валентных колебаний С = С и

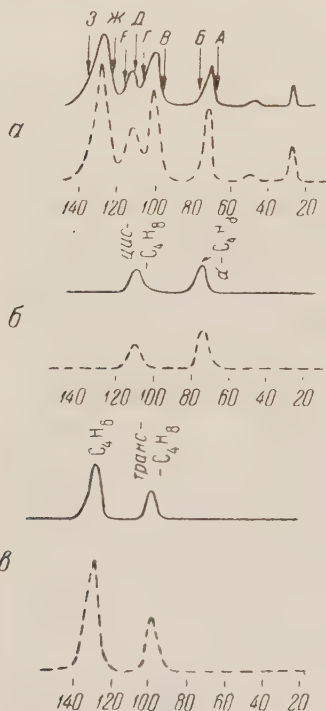


Рис. 3. Хроматограммы смеси углеводородов при их последовательном выделении. а — исходная хроматограмма, б — хроматограмма выделенных  $\alpha$ - и  $\beta$ -дис- $C_4H_8$ , в — хроматограмма выделенных  $\beta$ -транс- $C_4H_8$  и дивинила

С — С-связей. Положение полос поглощения, соответствующее данным частотам, связано с существованием в молекуле бутилена определенных группировок атомов и могло служить указанием на присутствие того или другого изомера.

Спектры поглощения отдельных фракций представлены на рис. 4. В согласии с литературными данными (<sup>7</sup>), первую фракцию следует отнести к  $\alpha$ -бутилену, вторую к  $\beta$ -транс-бутилену и третью — к  $\beta$ -цис-бутилену. В нашем исследовании в качестве неподвижной фазы были использованы природные разновидности кремнезема (диатомит, инфузорная земля и др.), пропитанные нитробензолом (на 100 г сорбента 40 г нитробензола).

Перспективной является комбинация хроматографии с ректификацией, экстракцией и противоточным распределением. Эти методы обладают гораздо большей производительностью и могут быть использованы для предварительного, группового разделения смеси на ряд фракций с последующим выделением отдельных компонентов.

Приведенные результаты по синтезу меченых дивинила и бутиленов иллюстрируют, как нам кажется, простоту и удобство метода. Каталитический опыт длится около 1 часа, и хроматографическое разделение занимает 2—2,5 часа. Таким образом, за 3—4 часа имеется возможность получить четыре радиохимически чистых продукта, синтез которых и выделение в чистом виде обычным путем занял бы несколько дней.

Большие возможности для приготовления различных соединений, меченных  $C^{14}$ , открывает гидрирование СО по Орлову — Фишеру — Тропшу, синтольный процесс (<sup>1</sup>), гидроконденсация по Эйдусу (<sup>8</sup>), Зелинскому (<sup>9</sup>).

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
16 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. З. Рогинский, Сборн. Изотопы в катализе, Изд. АН СССР, 1957, стр. 411.  
<sup>2</sup> С. В. Лебедев, ЖОХ, 3, 698 (1933). <sup>3</sup> М. И. Яновский, Приборы и стенды, П—57—99/8 (1957). <sup>4</sup> М. И. Яновский, Д. С. Капустин, В. А. Ноготков-Рютин, Сборн. Изотопы в катализе, Изд. АН СССР, 1957, стр. 391. <sup>5</sup> Г. М. Жаброва, Б. М. Каденац, там же, стр. 187. <sup>6</sup> С. Phillips, Gas. Chromatography, 1956. <sup>7</sup> R. S. Rasmussen, R. Brattain, J. Chem. Phys., 15, 120, 131 (1947). <sup>8</sup> Я. Т. Эйдуз, К. В. Пузицкий, ДАН, 54, 35 (1946). <sup>9</sup> Н. Д. Зелинский, ДАН, 60, 235 (1948).

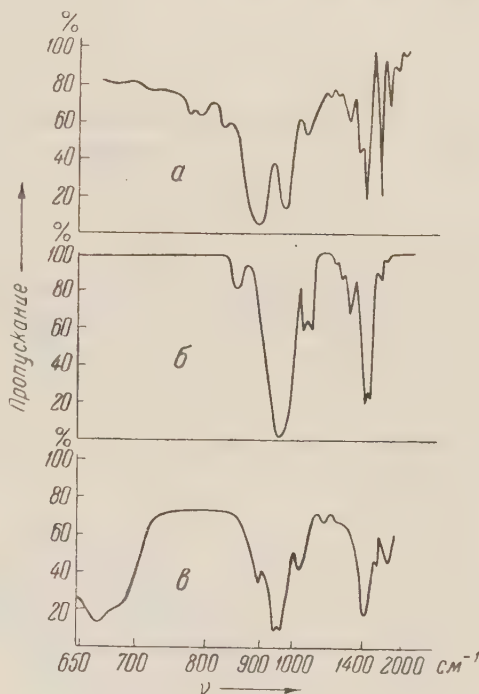


Рис. 4. Спектры поглощения бутиленов. а — I фракция, б — II фракция, в — III фракция. Толщина кюветы 20 см

Л. А. РОТТ

# УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФфуЗИИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 10 IV 1958)

В работах (1-3) было впервые установлено, что в критической области двойной системы скорость диффузии падает практически до нуля даже при значительном градиенте концентрации одного из компонентов. Этот чрезвычайно важный факт показал неприменимость обычного уравнения Фика для описания диффузии в критической области. Вывод правильного уравнения изотермической диффузии должен исходить из того, что быстрота изменения концентрации одного из компонентов определяется градиентом его химического потенциала

$$dm_2 = - \frac{D_0}{RT} c_2 \text{grad}_{\mathbf{n}} \mu_2 ds dt, \quad (1)$$

где  $dm_2$  — количество компонента, продиффундировавшего через площадку  $ds$  за время  $dt$  по направлению единичного вектора  $\mathbf{n}$ , нормального к  $ds$ ;  $c_2$  и  $\mu_2$  — соответственно концентрация и химический потенциал второго компонента;  $T$  — температура;  $R$  — газовая постоянная;  $D_0$  — коэффициент пропорциональности, который будем в дальнейшем полагать постоянным.

Обычными преобразованиями из уравнения (1) можно получить уравнение

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = - \frac{D_0}{RT} \text{div} (c_2 \text{grad} \mu_2). \quad (2)$$

В критической точке двойной системы должны выполняться условия

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial N_2^2} \right)_{P, T} = 0, \quad (3)$$

где  $N_2$  — мольная доля второго компонента.

Отсюда следует, что в разложение химического потенциала  $\mu_2$  в ряд по  $N_2 - N_{2, k}$  ( $N_{2, k}$  — значение мольной доли в критической точке) члены первой и второй степени не войдут. Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, можно записать

$$\mu_2 = \text{const} + \beta (N_2 - N_{2, k})^3. \quad (4)$$

Рассмотрим уравнение диффузии для систем, у которых парциальные удельные и парциальные мольные объемы в области критической концентрации очень слабо зависят от состава раствора. Такая система была исследована, например, в работе (3). Учитывая, что

$$V = \bar{v}_0 N_1 + \bar{v}_2 N_2, \quad c_2 = \frac{N_2}{V} \quad (5)$$

де  $V$  — объем раствора;  $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$  — парциальные молярные объемы компонентов), а также условия (3), уравнение (2) в случае одномерной диффузии запишем в виде

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = -\frac{33D_0}{RT} (N_2 - N_{2,k}) \left\{ \left( \frac{\partial N_2}{\partial x} \right)^2 \left[ N_2 - N_{2,k} + \frac{2N_2}{1 - \frac{N_2}{V} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1)} \right] + \frac{N_2 (N_2 - N_{2,k})}{1 - \frac{N_2}{V} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1)} \frac{\partial^2 N_2}{\partial x^2} \right\}. \quad (6)$$

Для ряда систем справедливо условие

$$\frac{N_2}{V} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1) \ll 1, \quad (7)$$

используя которое, можно упростить уравнение (6):

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = 2aN_2 (N_2 - N_{2,k}) \left( \frac{\partial N_2}{\partial x} \right)^2 + a(N_2 - N_{2,k})^2 \left[ \left( \frac{\partial N_2}{\partial x} \right)^2 + N_2 \frac{\partial^2 N_2}{\partial x^2} \right], \quad (8)$$

$$a = -\frac{33D_0}{RT}.$$

Так как раствор рассматривается в окрестности критической точки  $N_2 \rightarrow N_{2,k}$ , то, совершая преобразование

$$N_2 = N_{2,k} e^\varphi \quad (9)$$

учитывая, что  $|\varphi| \ll 1$ , получим приближенное уравнение одномерной изотермической диффузии в окрестности критической точки:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = A \varphi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2, \quad (10)$$

где  $A = 2aN_{2,k}^3$ .

Решение уравнения (10)

$$N_2 = N_{2,k} \exp \left\{ \frac{\sqrt{\frac{c_1}{A}} x + c_2}{V \sqrt{2(-c_1 t + 1)}} \right\}, \quad (11)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — постоянные, определяемые из начальных и граничных условий.

В соответствии с гипотезой Онзагера в термодинамике необратимых процессов (4), средняя скорость затухания концентрационных флуктуаций должна быть линейным образом связана с диффузионным потоком. Из этого следует, что в критической области концентрационное равновесие должно постепенно устанавливаться. В связи с этим представляет интерес рассмотреть изменение молярной доли (концентрации) второго компонента в сравнительно малых объемах, допустим, на длине световой волны, что существенно для обоснования указанной гипотезы.

Если при  $t = 0$  и  $x = 0$   $N_2 = \alpha_2 N_{2,k}$ , а при  $x = l$   $N_2 = \alpha_1 N_{2,k}$ ,  $\alpha_2 < \alpha_1 < 1$ , то

$$c_1 = \frac{2A}{l^2} \left[ \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right]^2, \quad c_2 = \sqrt{2} \ln \alpha_1. \quad (12)$$

Входящий в (4) коэффициент  $\beta$  для ряда жидкостей порядка  $10^2$  кал · (мольн. доля) $^{-3}$  · моль $^{-1}$ ; если  $D_0 \sim 10^{-6} - 10^{-7}$  см $^2$  · сек $^{-1}$ ,  $N_{2,k} \sim 0,2 - 0,3$ , то для комнатных температур  $A \sim -(10^{-9} - 10^{-10})$  см $^2$  · сек $^{-1}$ . Тогда для длины  $l$ , равной длине волны видимого света, например,  $6000 \text{ \AA}$ , и  $\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \sim 10^{-1}$  ( $\alpha_1, \alpha_2 \rightarrow 1$ )

$$c_1 \sim -10^{-3} \text{ сек}^{-1}.$$



Согласно решению (11) заметное изменение мольной доли компонент наступит тогда, когда  $-c_1 t$  становится сравнимой с единицей, т. е. через  $t \sim 10^3$  сек. (рис. 1 для  $\alpha_1 = 0,95$  и  $\alpha_2 = 0,9$ ).

Большой промежуток времени релаксации позволяет использовать оптические методы исследования процессов диффузии в критической области.

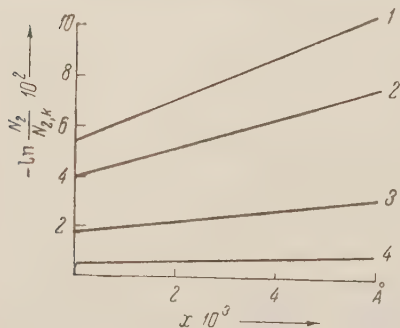


Рис. 1. 1 —  $t = 0$ ; 2 —  $10^3$  сек.; 3 —  $10^4$  сек.; 4 —  $10^5$  сек.

Уравнение диффузии (10) можно привести к виду обычного уравнения Фика

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c_2}{\partial x} \right), \quad (13)$$

для чего необходимо определить функцию  $D(N_2)$ , которую и будем интерпретировать как коэффициент диффузии в критической области.

Полагая  $V = \text{const}$ , получим определяющее уравнение для искомого коэффициента диффузии  $D$

$$\frac{\partial D}{\partial x} + f(t) D = \Phi(x, t), \quad (14)$$

где

$$f(t) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{N_2}{N_{2,h}}, \quad \Phi(x, t) = \frac{c_1(x + c_2)}{2(-c_1 t + 1)}. \quad (15)$$

При  $c_2 = 0$  (последнее соответствует условию, что при  $t = 0$  и  $x = 0$   $N_2 = N_{2,h}$ )

$$\Phi(x, t) = A[f(t)]^2 x. \quad (16)$$

Решение уравнения (14), если использовать (15) и (16) и положить  $D(N_{2,h}) = 0$ , запишется в виде

$$D(N_2) = A \left( \frac{N_{2,h}}{N_2} + \ln \frac{N_2}{N_{2,h}} - 1 \right). \quad (17)$$

Автор выражает благодарность проф. И. Р. Кричевскому за интерес к работе и ценные советы.

Поступило  
10 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН, 99, 113 (1954).
- <sup>2</sup> И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, ЖФХ, 30, 231 (1956).
- <sup>3</sup> Ю. В. Цеханская, Диссертация, Гос. инст. азотн. пром., М., 1955.
- <sup>4</sup> С. Р. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, 1956.
- <sup>5</sup> F. E. M. и Гау, S. G. Mason. Canad. J. Chem., 30, 550 (1952); 33, 1408 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. И. САКОДЫНСКИЙ, С. И. БАБКОВ  
и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЖАВОРОНКОВ

**КОЭФФИЦИЕНТЫ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ  
ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ МЕЖДУ ВОДОЙ И НЕКОТОРЫМИ  
ТИОЛАМИ**

Большинство работ по изучению реакций обмена изотопов водорода относятся к исследованию обменных реакций между водой и группами O — H, N — H, C — H. Исследований в области реакций обмена изотопов водорода между водой и группой S — H немного (<sup>1-4</sup>).

Равновесие реакции изотопного обмена



принято характеризовать коэффициентом равновесного распределения дейтерия  $\alpha$ . Коэффициент равновесного распределения определяется как отношение отношений равновесных концентраций дейтерия и протия в воде к тиолу

$$\alpha = \{[\text{D}]/[\text{H}]\}_{\text{воды}} / \{[\text{D}]/[\text{H}]\}_{\text{тиола}} \quad (1)$$

Смолл (<sup>1</sup>) определил значение  $\alpha$  для обмена между водой и сероводородом (2,28 при 15°). Для той же обменной реакции Бенедикт (<sup>2</sup>) приводит данные немецких исследователей по изучению температурной зависимости коэффициента равновесного распределения дейтерия (2,34 при 25° и 1,92 при 00°). Обден и др. (<sup>3</sup>) получили значение  $\alpha$  для реакции обмена между водой и этилтиолом (2,32 при 25°). Хатчисон и Жиль (<sup>4</sup>) приводят данные по температурной зависимости коэффициента равновесного распределения для реакции обмена между водой и изопропилтиолом (2,02 при 27° и 1,77 при 95°).

Значение  $\alpha$  можно рассчитать при наличии достаточно подробных спектральных данных. Обден и др. (<sup>3</sup>) рассчитали величину  $\alpha$  для реакции обмена между водой и этилтиолом и получили удовлетворительное согласие экспериментом. Поскольку подробные спектральные данные для тиолов высокого молекулярного состава отсутствуют, величину  $\alpha$  можно оценить лишь приближенно (с точностью  $\pm 15\%$ ) по значениям  $\beta$ -факторов обмениющихся гидридов, как это предложено Варшавским и Вайсбергом (<sup>5</sup>). Представлялось интересным экспериментально определить значения коэффициентов равновесного распределения дейтерия при реакциях изотопного обмена между водой и некоторыми тиолами.

В работе было исследовано равновесие реакций обмена дейтерием между водой и нормальным бутилтиолом  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ , вторичным бутилтиолом  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ , изоамилтиолом  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$ , нормальным гексилтиолом  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ , тиофенолом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ . Первые четыре тиола были синтезированы из соответствующих спиртов по методу Франка и Смита (<sup>6</sup>), а тиофенол из хлорангидрида бензолсульфокислоты (<sup>7</sup>). Полученные тиолы тщательно очищались от примесей разгонкой на ректификационной колонке, заполненной стеклянными спиральками, эффективностью в 10—12 ступеней. Чистота полученных после разгонки тиолов проверялась сравнением значений температуры кипения и показателя преломления с литературными данными.

Коэффициенты равновесного распределения дейтерия  $\alpha$  для реакций обмена между водой и тиолами определялись следующим образом. В аппарат

для изучения равновесия вводилось 0,5—1 см<sup>3</sup> воды с концентрацией дейтерия ~3 мол. % и 8—15 см<sup>3</sup> тиола с природной концентрацией дейтерия (0,016 мол. %). (Аппарат представлял собой стеклянный цилиндр диаметром 27 мм, емкостью около 40 см<sup>3</sup>, с отрезком диаметром 7 мм и с перетяжкой посередине.) Количество вводимых тиола и воды определялось последовательным взвешиванием равновесного аппарата на аналитических весах. Отросток отпаивался по перетяжке, и равновесный аппарат помещался в термостат, температура которого поддерживалась с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Содержимое равновесного аппарата взбалтывалось при помощи аппарата для встряхивания с частотой 136 качаний в минуту.

Предварительными опытами было установлено, что изотопное равновесие при реакции обмена между водой и тиолами достигается за 8—10 час при температуре  $20^\circ$  (за 2 часа при обмене с тифенолом) и за 2—4 часа при температуре  $80^\circ$ . Поэтому во всех опытах по изучению равновесия встряхивание продолжали 12—15 час. (5—7 час. для обмена с тифенолом) при температуре  $20^\circ$  и 6—8 час. при температуре  $80^\circ$ . После прекращения встряхивания равновесный аппарат вынимался из термостата, быстро и тщательно вытирался фильтровальной бумагой, отламывался кончик отростка и содержимое аппарата переносилось в делительную воронку, через которую циркулировала вода из термостата. Температура в делительной воронке была близка, следовательно, к температуре проведения опыта. Это позволяло избежать смещения изотопного равновесия при разделении слоев, поскольку сам опыт и операция разделения компонентов проводились при одной и той же температуре. Слой воды отделялся от тиола отстаиванием, после чего подвергался очистке перед изотопным анализом. Очистка состояла в пропускании паров воды над раскаленной окисью меди и двухкратной микроперегонке под вакуумом (8). Изотопный состав воды определялся капельным методом. Концентрация дейтерия в тиоле не определялась; она вычислялась по материальному балансу дейтерия в системе.

Кроме опытов по прямому обмену (между обогащенной дейтерием водой и тиолом с природной концентрацией дейтерия), для каждого тиола было проведено по одному опыту по обратному обмену при  $20^\circ$ . Методика проведения опытов была аналогична описанной. Для этих опытов использовалась вода с природной концентрацией дейтерия и тиолы, обогащенные в предыдущих опытах по прямому обмену до ~1%. Проведение опытов по обратному обмену подтвердило достижение истинного термодинамического равновесия.

Коэффициент равновесного распределения дейтерия  $\alpha$  вычислялся следующим образом. Если  $X_0$  — исходная концентрация дейтерия в воде,  $X_p$  — концентрация дейтерия в воде после достижения равновесия,  $y_0$  — исходная концентрация дейтерия в тиоле (все концентрации — в мол. %),  $n_T$  — число молей тиола,  $n_B$  — число молей воды, то на основании определения  $\alpha$  из (1) и материального баланса дейтерия в системе значение  $\alpha$  определяется выражением

$$\alpha = \frac{X_p}{100 - X_p} \cdot \frac{100 - \left[ y_0 + 2 \frac{n_T}{n_B} (X_0 - X_p) \right]}{y_0 + 2 \frac{n_T}{n_B} (X_0 - X_p)} \quad (2)$$

Опыты по определению  $\alpha$  проводились в температурном интервале  $20$ — $80^\circ$ . Для обмена между водой и вторичным бутилмеркаптаном опыты проводились в интервале  $20$ — $70^\circ$ . Для каждой системы было проведено 9—13 опытов, по 2—5 опытов по определению  $\alpha$  при каждом значении температуры. Полученные экспериментальные результаты по определению коэффициента равновесного распределения  $\alpha$  при разных температурах приведены в табл. 1. Здесь же приведены значения средних арифметических ошибок в определении  $\alpha$ .



Таблица 1

Значения коэффициентов равновесного распределения дейтерия при различных температурах (в скобках — число опытов)

Система	20°	40°	50°	60°	80°
Вода — <i>n</i> -бутилтиол	$2,20 \pm 0,01$ (4)	$2,07 \pm 0,07$ (2)	— —	$2,02 \pm 0,02$ (2)	$1,96 \pm 0,02$ (4)
Вода — втор. бутилтиол	$2,46 \pm 0,03$ (4)	— —	$2,32 \pm 0,00$ (2)	— —	$2,18 \pm 0,02$ (3)**
Вода — <i>и</i> -амилтиол	$2,14 \pm 0,03$ (5)	$2,07 \pm 0,02$ (2)	— —	$1,97 \pm 0,01$ (2)	$1,89 \pm 0,01$ (4)
Вода — <i>n</i> -гексилтиол	$2,37 \pm 0,02$ (4)	—	$2,26 \pm 0,03$ (2)	—	$2,16 \pm 0,03$ (4)
Вода — тиюфиол	$2,15 \pm 0,02$ (4)	—	$1,95 \pm 0,02$ (2)	—	$1,80 \pm 0,05$ (3)

\* При 45°

\*\* При 70°

Анализ уравнения (2) показывает, что на точность определения  $\alpha$  больше всего влияют ошибки в определении  $X_0$  и  $X_p$ . Пользуясь капельным методом изотопного анализа, точность которого составляет  $\pm 1\%$  измеряемой величины, можно получить для использованных концентраций дейтерия значения  $\alpha$  с точностью в худшем случае не менее  $\pm 5\div 6\%$ . Как видно из приведенных в табл. 1 значений средних арифметических ошибок, погрешность в определении  $\alpha$  в большинстве случаев составляла  $\pm 1\%$  и только в одном случае  $\pm 3\%$ .

При описанных условиях проведения изотопного обмена в реакции участвуют лишь изотопы водорода в группе S — H. Изотопы водорода в группах C — H радикального остатка в реакции обмена с водой практически не участвуют (9).

Температурная зависимость коэффициентов равновесного распределения дейтерия между водой и исследованными тиолами представлена на рис. 1 в координатах  $\lg \alpha$  —  $1/T$ . Аналитически полученные зависимости в пределах температур 20—80° можно выразить формулами:

при реакции обмена между водой и нормальным бутилтиолом

$$\lg \alpha = 92,07/T + 0,0282 \quad (3)$$

при реакции обмена между водой и вторичным бутилтиолом

$$\lg \alpha = 105,62/T + 0,0313 \quad (4)$$

при реакции обмена между водой и изоамилтиолом

$$\lg \alpha = 88,52/T + 0,0283 \quad (5)$$

при реакции обмена между водой и нормальным гексилтиолом

$$\lg \alpha = 69,48/T + 0,1376 \quad (6)$$

при реакции обмена между водой и тиюфиолом

$$\lg \alpha = 132,93/T - 0,1213 \quad (7)$$

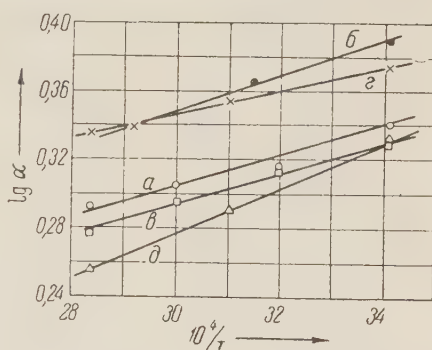


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента равновесного распределения дейтерия  $\alpha$  от обратной температуры. а — обмен между водой и *n*-бутилтиолом, б — обмен между водой и втор. бутилтиолом, в — обмен между водой и *и*-амилтиолом, г — обмен между водой и *n*-гексилтиолом, д — обмен между водой и тиюфиолом



Используя предложенную Бродским (<sup>10</sup>) зависимость между коэффициентом равновесного распределения дейтерия  $\alpha$  и константой равновесия реакции обмена  $K$ , можно вычислить теплоту реакций изотопного обмена между водой и тиолами  $\Delta H$  по формуле Клапейрона — Клаузиуса. Вычисленные таким образом значения  $\Delta H$  составляют 600—1200 кал/моль.

Полученные нами и другие данные по коэффициентам равновесного распределения дейтерия при реакциях изотопного обмена между водой и тиолами не дают возможности установить прямой связи между величиной  $\alpha$  и составом и строением радикального остатка. Очевидно лишь, что влияние строения и состава радикального остатка на величину  $\alpha$  невелико.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
13 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. A. Small, Trans. Farad. Soc., **33**, 820 (1937). <sup>2</sup> M. Benedict, Prog. Nucl. Energy, N. Y., Ser. IV, **3**, 3 (1956). <sup>3</sup> F. W. Hobden, E. F. Johnston, L. H. Weldon, Ch. L. Wilson, J. Chem. Soc., **1939**, 61. <sup>4</sup> G. Hutchison, D. Gillies, Nucl. Sci. Abstr., **10**, № 11 Suppl., 3462 (1956); G. Murphy, Production of Heavy Water, N. Y., 1955; H. Urey, US Pat. 2741543, 10 IV 1956. <sup>5</sup> Я. М. Вайсберг, С. Э. Вайсберг, ДАН, **100**, № 1, 97 (1955). <sup>6</sup> R. L. Francis, P. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2103 (1946). <sup>7</sup> Синтезы органических препаратов, сборн. 1, ИЛ, 1949, стр. 381. <sup>8</sup> А. И. Шатенштейн и др. Изотопный анализ воды, Изд. АН СССР, 1957. <sup>9</sup> В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Степанов, А. Л. Либерман, ДАН, **85**, 1045 (1952). <sup>10</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957, стр. 348.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. СМЕРНОВ, Л. Е. ИВАНОВСКИЙ и Н. А. ЛОГИНОВ

**РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ТИТАНА В ХЛОРИДНЫХ  
РАСПЛАВАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 IV 1958)

В литературе отсутствуют сведения по равновесным потенциалам титана в солевых расплавах. Поскольку они являются важнейшей характеристикой процессов катодного осаждения и анодного растворения, лежащих в основе электролитического производства и рафинирования металла, нами были предприняты работы с целью измерения их в электролитах разного состава. В настоящем сообщении приводятся результаты исследований с хлоридными расплавами.

Известно <sup>(1,2)</sup>, что в хлоридных расплавах, находящихся в равновесии с металлическим титаном, большая часть его содержится в форме двухвалентных ионов, которые являются сильными восстановителями. Поэтому измерения равновесных потенциалов проводили под атмосферой чистого аргона в герметически закрываемой ячейке (рис. 1). Она представляла собой широкую пробирку из кварца, на дне которой находилась расплавленная эвтектическая смесь хлоридов лития и калия, которую предварительно продували сухим хлористым водородом и затем выдерживали под уменьшенным давлением порядка 0,1 мм рт. ст. до прекращения выделения растворенных газов.

Электрод из йодидного титана крепили на молибденовом токоподводе и погружали в солевой расплав того же состава, находящийся в алундо-

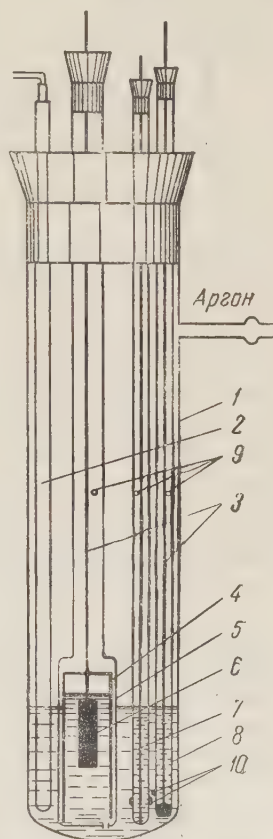


Рис. 1. Ячейка. 1 — кварцевая пробирка, 2 — термопара, 3 — молибденовые токоподводы к титановому и свинцовому электродам, 4 — алундовый тигель, 5 — узкая пробирка, 6 — титановый электрод, 7 — вспомогательный катод, 8 — свинцовый электрод сравнения, 9 — отверстия в пробирках для сообщения между газовым пространством, 10 — асбестовые диафрагмы

вом тигле, стенки которого служили диафрагмой, препятствовавшей перетеканию электролита, но пропускавшей ток до 2 а. Для устойчивости тигель заключали в узкую пробирку, имевшую отверстие на дне, и погружали в расплав в широкой пробирке так, чтобы уровень электролита в тигле был несколько выше, чем в остальной части ячейки. Титан вводили в электролит, находящийся в алундовом тигле, анодным растворением металлического электрода, пропуская определенное количество электричества, которое

измеряли с помощью медного кулонометра. Электролиз вели с вспомогательным катодом, который представлял собой молибденовую проволоку, помещенную в отдельной пробирке, в стенке которой было отверстие, закрытое асбестовой диафрагмой. Чтобы исключить выделение щелочного металла, сильно разрушающего стенки пробирки, в нее добавляли хлорид свинца.

После того как достигалась требуемая концентрация титана в электролите (ее проверяли после окончания опыта химическим анализом содержимого алундового тигля), задавали нужную температуру и измеряли потенциал титанового электрода относительно свинцового электрода сравнения. Последний представлял собой пробирку, на дне которой был чистый расплавленный свинец, а над ним расплав эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащий 8,05 вес. %  $\text{PbCl}_2$ . В стенке пробирки было отверстие, закрытое асбестовой диафрагмой. Контакт со свинцовым электродом осуществлялся посредством молибденовой проволоки.

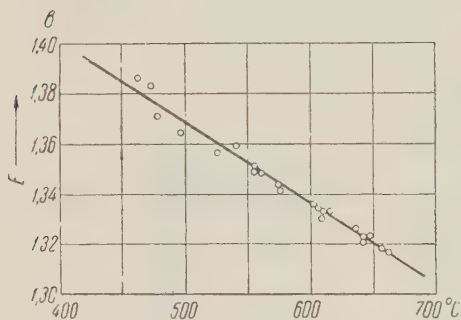


Рис. 2. Температурная зависимость э. д. с. между свинцовым и хлорным электродами

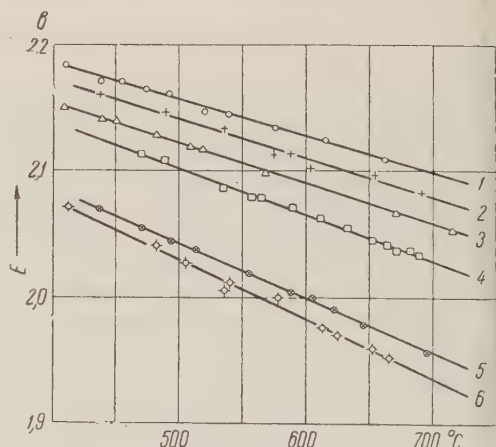


Рис. 3. Температурная зависимость э. д. с. между титановым и хлорным электродами для разных концентраций титана в электролите

В специальных опытах потенциал вспомогательного свинцового электрода был измерен относительно хлорного электрода, устройство которого описано в предыдущих работах. Измерения э. д. с. элемента:  $\text{Pb}/8,05\%, \text{PbCl}_2, \text{LiCl}, \text{KCl}$  (распл.)  $\parallel \text{LiCl}, \text{KCl}$  (распл.)  $/\text{Cl}_2$ , С проводили в ячейке аналогичной конструкции с той лишь разницей, что вместо титанового электрода брали хлорный <sup>(3)</sup>. Результаты этих опытов представлены графически на рис. 2. Экспериментальные точки, снятые в интервале температур 450—700° С, укладываются на прямую, описываемую эмпирическим уравнением:

$$E = (1,616 - 3,21 \cdot 10^{-4}T) \pm 0,003\text{в.}$$

Во время измерений ячейка находилась в массивном металлическом блоке, обогреваемом в электрической печи сопротивления с автоматическим регулированием температуры (она измерялась термопарой, погруженной в электролит), которую можно было поддерживать при заданном значении постоянной в пределах  $\pm 1^\circ$ . За достоверные величины потенциалов принимали такие, которые при данной температуре оставались длительное время (1—2 часа) постоянными в пределах  $\pm 1$  мв.

Э. д. с. ячейки  $\text{Ti}/\text{X TiCl}_2, \text{LiCl}, \text{KCl}$  (распл.)  $\parallel \text{LiCl}, \text{KCl}$  (распл.)  $\parallel 8,05\% \text{PbCl}_2, \text{LiCl}, \text{KCl}$  (распл.)  $/\text{Pb}$  была измерена в интервале температур от 410 до 710° при следующих концентрациях титана в электролите: 0,2; 0,32; 0,49; 0,94; 5,3 и 5,7 вес. % Ti, что соответствует концентрациям в мольных долях:  $4,66 \cdot 10^{-4}$ ;  $7,45 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,14 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,19 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,25 \cdot 10^{-2}$  и  $1,35 \cdot 10^{-2}$ .

Результаты измерений, пересчитанные относительно хлорного электрода сравнения, представлены на рис. 3 в виде графика температурной зависимости э. д. с. при заданных концентрациях титана в электролите. Как вид-

но, экспериментальные точки довольно хорошо ложатся на прямые (рис. 3), которым отвечают следующие эмпирические уравнения:

$$E_{0,2\%Ti} = (2,374 - 2,82 \cdot 10^{-4}T) \pm 0,002\text{В} \quad (\text{прямая } 1);$$

$$E_{0,32\%Ti} = (2,380 - 3,11 \cdot 10^{-4}T) \pm 0,004\text{В} \quad (\text{прямая } 2);$$

$$E_{0,49\%Ti} = (2,367 - 3,17 \cdot 10^{-4}T) \pm 0,002\text{В} \quad (\text{прямая } 3);$$

$$E_{0,94\%Ti} = (2,385 - 3,67 \cdot 10^{-4}T) \pm 0,002\text{В} \quad (\text{прямая } 4);$$

$$E_{5,3\%Ti} = (2,374 - 4,30 \cdot 10^{-4}T) \pm 0,001\text{В} \quad (\text{прямая } 5);$$

$$E_{5,7\%Ti} = (2,389 - 4,66 \cdot 10^{-4}T) \pm 0,003\text{В} \quad (\text{прямая } 6).$$

Чтобы видеть, каким образом э. д. с. меняется с концентрацией титана в расплаве при неизменной температуре, на рис. 4 приведены изотермы, рассчитанные по этим эмпирическим уравнениям для 700, 800, 900 и 1000° К. Величины э. д. с. отложены относительно логарифмов мольно-долевой концентрации титана в электролите. Пересчитанные экспериментальные точки лежат на прямых, наклоны которых очень близки к значениям  $2,3 RT/2F$  при соответствующих температурах.

Таким образом, равновесный потенциал металлического титанового электрода в хлоридных расплавах, содержащих до 6 вес. % Ti, меняется с мольно-долевой концентрацией его в электролите в соответствии с термодинамическим уравнением:

$$E = E^0_{Ti/Ti^{2+}} + \frac{2,3RT}{2F} \lg [Ti^{2+}].$$

Это свидетельствует о том, что такие расплавы содержат в подавляющем количестве ионы двухвалентного титана и ведут себя как идеальные растворы.

Входящую в это уравнение величину  $E^0_{Ti/Ti^{2+}}$  можно найти из полученных экспериментальных данных, исключив термо-эдс между молибденовым и угольным токоподводами к титановому и хлорному электродам, которая обратна по знаку искомой электрохимической разности потенциалов (4). Она получается равной:

$$E^0_{Ti/Ti^{2+}} = (-2,371 + 6,09 \cdot 10^{-4}T) \text{ в}$$

относительно хлорного электрода сравнения.

Интересно сопоставить эту величину с ранее найденным нами значением  $E^0_{Th/Th^{2+}}$  для тория. Как и следовало ожидать, из общих закономерностей, наблюдаемых в периодической системе элементов, титан оказывается значительно электроположительнее тория. В хлоридных расплавах, содержащих при равновесии с соответствующими металлами их дихлориды, разность

$$E^0_{Ti/Ti^{2+}} - E^0_{Th/Th^{2+}} = (0,82 - 4,34 \cdot 10^{-4}T) \text{ в}$$

достигает при 700° 0,4 в, а при 900° 0,3 в.

Легко показать, что напряжение разложения чистого расплавленного дихлорида титана равно:

$$E_{\text{разл.}} = 0,225 \cdot 10^{-4}T - E^0_{Ti/Ti^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln f_{Ti^{2+}} \cdot f_{Cl^-}^2.$$

где  $f_{Ti^{2+}}$  и  $f_{Cl^-}$  — коэффициенты активности ионов титана и хлора в расплаве чистой соли, принимая за стандартное состояние ( $f_{Ti^{2+}} \cdot f_{Cl^-}^2 = 1$ ) ее разбавленные растворы в расплавленной смеси хлоридов щелочных метал-

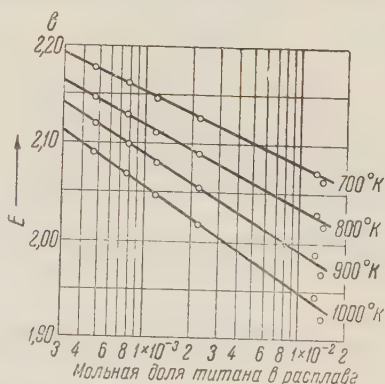


Рис. 4. Изотермы э. д. с. между титановым и хлорным электродами



лов. Если принять, что эти расплавы ведут себя как идеальные растворы вплоть до чистого расплавленного дихлорида титана, то для напряжения его разложения получаем выражение:

$$E_{\text{разл}} = (2,371 - 5,86 \cdot 10^{-4}T) \text{ в.}$$

Отсюда можно рассчитать изменение изобарного потенциала для реакции образования жидкого дихлорида титана из элементов:  $\text{Ti}_{(\text{т})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{TiCl}_{2(\text{ж})}$

$$\Delta Z = (-109\,360 + 27,03T) \text{ кал/моль } \text{TiCl}_2.$$

Следовательно,  $\Delta H_{\text{обр}} = -109\,360$  кал/моль  $\text{TiCl}_2$ . Из энтропии реакции,  $\Delta S = -27,03$  кал/град, легко вычислить стандартное значение энтропии жидкого дихлорида титана, если принять  $S_{\text{Ti}(\text{т})}^0 = 7,24$  и  $S_{\text{Cl}_2(\text{г})}^0 = 53,29$  кал/град · моль<sup>(5)</sup>. Оно получается равным:  $S_{\text{TiCl}_2(\text{ж})}^0 = 33,5$  кал/град · моль.

В литературе<sup>(6-11)</sup> имеются данные по теплоте образования и энтропии твердого дихлорида титана. Если взять для них средние значения<sup>(11)</sup>:  $\Delta H_{\text{TiCl}_2(\text{т})}^0 = 120,6$  ккал/моль и  $S_{\text{TiCl}_2(\text{т})}^0 = 24,7$  кал/град · моль, то для теплоты и энтропии плавления дихлорида титана мы получаем величины:  $\Delta H_{\text{пл}} = 11,2$  ккал/моль и  $\Delta S_{\text{пл}} = 8,8$  кал/моль. Согласно им соль должна плавиться около 1000°. В литературе<sup>(12)</sup> имеются указания, что точка плавления этой соли лежит около 900°.

Лаборатория электрохимии  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
25 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. C. Kreye, H. H. Kellogg, J. Electrochem. Soc., **104**, 504 (1957).
- <sup>2</sup> M. B. Alpert, F. J. Schultz, W. F. Sullivan, J. Electrochem. Soc., **104**, 555 (1957).
- <sup>3</sup> М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев, Л. Е. Ивановский, ЖФХ, **29**, 774 (1955).
- <sup>4</sup> М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский, ЖФХ, **31**, 802 (1957).
- <sup>5</sup> В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.
- <sup>6</sup> M. Farber, A. J. Darnell, J. Phys. Chem., **59**, 156 (1955).
- <sup>7</sup> M. Farber, A. J. Darnell, J. Chem. Phys., **25**, 526 (1956).
- <sup>8</sup> W. F. Krieve, S. P. Vango, D. M. Mason, J. Chem. Phys., **25**, 519 (1956).
- <sup>9</sup> G. B. Skinner, R. A. Ruehrwein, J. Phys. Chem., **59**, 113 (1955).
- <sup>10</sup> D. G. Clifton, G. E. MacWood, J. Phys. Chem., **60**, 309 (1956).
- <sup>11</sup> D. Altman, M. Farber, D. M. Mason, J. Chem. Phys., **25**, 531.
- <sup>12</sup> N. Van Orden, M. Cannon, Proc. Utah Acad. Sci., Arts and Letters, **32**, 214 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ШУШУНОВ и Б. Я. АНДРЕЕВ

**КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ ВОДОРОДА  
И ТРИТИЯ С ОКИСЛАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ\***

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 2 IV 1958)

В литературе имеется всего лишь несколько работ (<sup>1-6</sup>), в которых отмечается различие в скорости топохимических реакций с участием водорода и дейтерия. Насколько нам известно, аналогичные работы с применением трития вместо дейтерия до последнего времени никем не были проведены. Исследование различия в скоростях топохимических реакций с участием водорода и трития, а также выяснение влияния ряда факторов на кинетический изотопный эффект таких реакций, по нашему мнению, может дать много интересного. Настоящая работа содержит результаты исследования влияния изотопии на скорость восстановления водородом и тритием окислов металлов.

Опыты проводились в динамических условиях на установке, по существу мало отличающейся от описанной ранее (<sup>7</sup>). За ходом реакции мы следили по падению давления газа, а за изотопным составом последнего — путем определения интенсивности его излучения с помощью счетчика Гейгера — мюллера с внутренним наполнением. С целью обеспечения необратимости следуемой реакции образующиеся при восстановлении окислов пары воды быстро выводились из реакционного сосуда и вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

Смесь водорода и трития была получена путем химического разложения воды. Поскольку концентрация трития в воде и в газе составляла не более  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , можно считать, что смесь газов состояла лишь из молекул  $\text{H}_2$  и HT. Следовательно, изотопный эффект в исследуемых реакциях относится к взаимодействию лишь этих молекул, но не молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{T}_2$ .

Окислы металлов были приготовлены различными методами, описанными в широко известных руководствах (<sup>8,9</sup>), и фракционированы просеиванием через сито. В опытах, как правило, был использован порошок определенной дисперсности.

Предположив, что восстановление окислов протекает по первому порядку как относительно  $\text{H}_2$ , так и относительно HT, и сделав некоторые разумные допущения, мы получили следующее уравнение, выражающее зависимость удельной активности ( $A$ ) газа от его давления ( $p$ ), справедливое для реакции, проведенной при постоянной температуре и постоянном объеме стемы:

$$\lg A = \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \lg p + B. \quad (1)$$

Изотопный кинетический эффект  $\alpha$  равен отношению константы скорости реакции  $\text{H}_2$  к константе скорости ( $k_2$ ) реакции HT с окислами металлов; — постоянная, характеризующая начальное состояние газа.

\* В проведении опытов принимали участие Г. М. Власов, Ю. А. Иванов и А. Л. Бутенко.

Во всех изученных реакциях восстановления окислов строго соблюдается линейная зависимость  $\lg A$  от  $\lg p$ , что подтверждает справедливость предположений, сделанных нами при выводе уравнения (1). Характер этой зависимости не изменяется с изменением начального давления газа, величины навески восстанавливаемого окисла, а также температуры. Это можно видеть из рис. 1 и 2, где по опытным данным построено несколько графиков для реакции окиси меди с водородом.

Разумеется, соотношение (1) неприменимо в тех случаях, когда происходит одновременное восстановление двух или трех окислов одного и того же

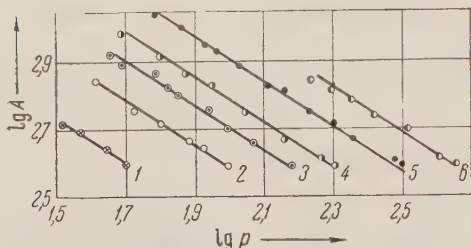


Рис. 1. Восстановление окиси меди при различном начальном давлении газа. Навеска окисла 1 г,  $t = 150^\circ$ . Начальное давление газа: 1—50, 2—100, 3—150, 4—200, 5—314, 6—453 мм рт. ст.

Следует отметить, что значение  $\alpha$  не зависит от начального давления газа, величины навески восстанавливаемых окислов, а также от способа получения и степени их дисперсности. Наоборот, как видно из табл. 1, значение этого эффекта в сильной степени зависит от температуры и природы восстанавливаемых окислов.

Все окислы, восстановление которых нами изучено, можно разделить на две группы. К первой группе относятся окислы, которые реагируют с водородом с большей скоростью, чем с тритием. В этом случае значение кинетического изотопного эффекта ( $\alpha$ ), т. е. отношения  $k_1/k_2$ , больше единицы. Для этих реакций мы условно считали  $\alpha$  положительным. Как видно из табл. 1, восстановление  $Ag_2O$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $HgO$ ,  $PbO_2$ ,  $MnO_2$  и при высокой температуре  $Fe_2O_3$  характеризуется положительным значением кинетического изотопного эффекта.

Ко второй группе относятся окислы, которые реагируют с водородом с меньшей скоростью, чем с тритием. В этом случае значение кинетического изотопного эффекта ( $\alpha$ ) меньше единицы и мы его условно считали отрицательным. К этой группе окислов относятся  $Mn_2O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ . Восстановление окиси железа протекает с отрицательным кинетическим изотопным эффектом только при температуре до  $320^\circ$ , а при более высокой температуре  $\alpha$  становится положительным.

При исследовании кинетического изотопного эффекта в реакции восстановления окислов металлов водородом и тритием необходимо обратить вни-

металла, например при восстановлении  $MnO_2$  и образующегося при этом  $Mn_2O_3$ . Здесь линейная зависимость  $\lg A$  от  $\lg p$  будет иметь место только в самом начале реакции, когда второй окисел еще не накопился в достаточном количестве.

Пользуясь соотношением (1), мы строили графики в координатах  $\lg A - \lg p$  и из наклона прямой, выражающей эту зависимость, вычисляли значение кинетического изотопного эффекта ( $\alpha$ ) для каждого опыта. Результаты таких определений сведены в табл. 1.

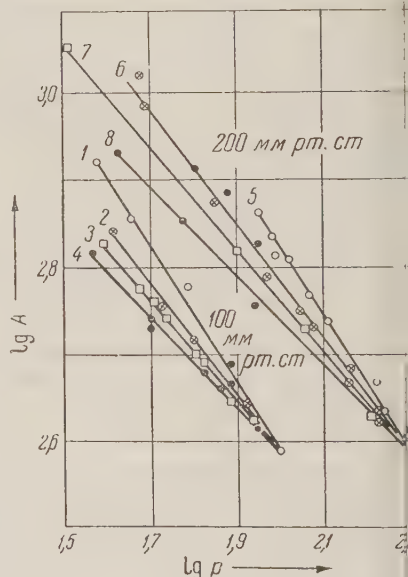
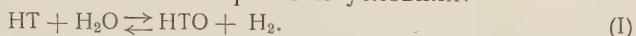


Рис. 2. Восстановление окиси меди при различной температуре. Навеска окисла 1 г. 1 и 5—125, 2 и 6—150, 3 и 7—175, 4 и 8—200°



ание на возможность изотопного обмена при этих условиях:



Эту реакцию могут катализировать как окислы, так и образующиеся при восстановлении металлы. Специально поставленные нами опыты показывают, что окислы первой группы и соответствующие им металлы катализуют реакцию (I) очень слабо. Скорость изотопного обмена в условиях проведения наших опытов весьма мала по сравнению со скоростью восстановления окислов первой группы водородом и тритием. Для второй же группы окислов, наоборот, весьма характерен катализ реакции (I) как самими окислами, так и чистыми металлами. Поэтому к нашим результатам в данном случае следовало относиться с некоторой осторожностью.

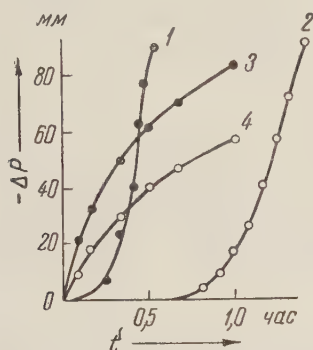


Рис. 3. Восстановление  $\text{SiO}$  при  $180^\circ$  водородом (1) и дейтерием (2) и  $\text{MnO}_2$  при  $200^\circ$  водородом (3) и дейтерием (4). Начальное давление газа 200 мм рт. ст.

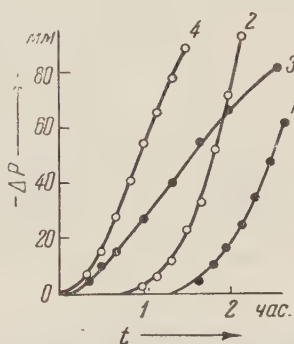


Рис. 4. Восстановление  $\text{NiO}$  при  $180^\circ$  водородом (1) и дейтерием (2) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $280^\circ$  водородом (3) и дейтерием (4). Начальное давление газа для  $\text{NiO}$  200 мм рт. ст., для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  150 мм рт. ст.

Однако методика наших экспериментов позволяла быстро выводить из сферы реакции пары воды, образующиеся при восстановлении окислов металлов, что весьма сильно понижало скорость реакции. Таким образом можно считать, что реакция (I) в наших опытах не играла решающей роли.

Это предположение весьма убедительно подтверждают опыты, проведенные нами над восстановлением окислов металлов водородом и дейтерием\*. Как оказалось, что восстановление окислов первой группы водородом протекает значительно (в 1,4—1,8 раза) быстрее, чем дейтерием. Наоборот, восстановление окислов второй группы водородом протекает значительно медленнее (в 1,4—1,6 раза), чем дейтерием. На рис. 3 и 4 изображено несколько кинетических кривых, наглядно иллюстрирующих эту закономерность.

Эти опыты убедительно доказывают наличие образования знака кинетического изотопного эффекта в реакциях изотопов водорода с окислами металлов в зависимости от их природы и условий проведения процесса.

Далее оказалось, что зависимость  $\alpha$  от температуры подчиняется закону Аррениуса. Из температурного коэффициента  $\alpha$  мы вычислили разность значений энергии активации восстановления окислов металлов водородом ( $E_1$ ) и тритием ( $E_2$ ) (табл. 2).

Как видно из табл. 1, природа окислов первой группы оказывает довольно сильное влияние на  $E_1 - E_2$ , в то время как для второй группы окислов это влияние совсем незначительно. Для окислов первой группы  $E_1 < E_2$  значение  $\alpha$  уменьшается с повышением температуры, а для окислов второй группы  $E_1 > E_2$  и значение  $\alpha$  растет с повышением температуры.

В случае восстановления окиси серебра и окиси железа мы наблюдали обычную зависимость  $\alpha$  от температуры. При восстановлении окиси сереб-

\* Дейтерий содержал 2—4% водорода.



Ag <sub>2</sub> O		Cu <sub>2</sub> O		CuO		HgO		PbO <sub>2</sub>		MnO <sub>2</sub>	
t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$
20	1,38	80	4,76	80	8,00	120	2,54	140	1,55	100	2,1
40	1,56	100	3,85	100	6,60	200	2,11	160	1,48	120	1,4
60	1,72	120	3,03	125	4,17	300	1,74	180	1,42	140	1,1
70	1,67	160	2,50	140	3,33	380	1,53	200	1,38	160	1,1
80	1,58	180	2,08	150	2,94					180	1,1
90	1,51			175	2,33					200	1,1
				200	2,00					220	1,1

Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		NiO		CoO		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$	t, °C	$\alpha$
300	0,50	220	0,68	150	0,30	160	0,30	280	0,47	240	0,1
360	0,56			175	0,33	180	0,32	320	0,51	260	0,1
400	0,59			200	0,40	200	0,33	340	0,53	280	0,1
460	9,64			225	0,42	220	0,37	360	0,55	300	0,1
500	0,68			250	0,45	240	0,40	380	0,57	320	1,0
						260	0,41			340	1,1
						280	0,43			380	1,1
										400	1,1

ра значение  $\alpha$  с повышением температуры сначала растет, что необычно для первой группы окислов, и затем уменьшается. В области относительно низ-

Таблица 2

Окисел	Cu <sub>2</sub> O	CuO	HgO	PbO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>
(E <sub>2</sub> —E <sub>1</sub> ), ккал	2,6	3,9	1,0	0,9	1,8
Окисел	NiO	CoO	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
(E <sub>1</sub> —E <sub>2</sub> ), ккал	1,4	1,5	1,4	1,4	

ких температур восстановление окиси железа протекает с отрицательным значением  $\alpha$ , а начиная с 320° — с положительным. Эти два аномальных случая, вероятно, обусловлены изменением механизма восстановления окислов с повышением температуры.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
27 III 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Higuchi, J. Kawana, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **71**, 62 (1950); Chem. Abstr., **45**, 7461 (1951). <sup>2</sup> H. Svec, F. Duke, Study of Kinetics of the Reactions between Uranium, H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub>. Oak Ridge, Tenn., 1955. <sup>3</sup> H. W. Melville, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A. **153**, 77 (1936). <sup>4</sup> J. Higuchi, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **21**, 843 (1942); Chem. Abstr., **42**, 5318 (1948). <sup>5</sup> F. Ishikawa, K. Mikai, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **22**, 665 (1943); Chem. Abstr., **41**, 5778 (1947). <sup>6</sup> H. A. Smith, J. C. Posey, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1310 (1957). <sup>7</sup> В. А. Шушунов, Б. Г. Затеев, ЖФХ, **30**, 321 (1957). <sup>8</sup> Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, 1947. <sup>9</sup> Г. Брауер, Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, 1956.

В. А. ЗАВЬЯЛОВ

**О СВЯЗИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРЕЗА  
ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИМИ  
ОСОБЕННОСТЯМИ ПОСЛЕДНЕГО**

*(Представлено академиком С. И. Мироновым 16 XII 1957)*

Среди отложений франского яруса Волго-Уральской нефтегазоносной области значительное распространение имеют отложения доманика, представленные черными аргиллитами, мергелями, глинистыми, окремнелыми, оломитизированными и чистыми известняками, кремнями и горючими сланцами.

Мощность этих отложений невелика и равна в среднем около 25 м. Отложения доманика рассматривались многими геологами как нефтепроизводящие. Эти взгляды основывались на том, что доманиковые отложения чрезвычайно богаты органическим битуминозным материалом, а также на том, что осадки доманика залегают в непосредственном соседстве с богатыми ромышленнонефтеносными горизонтами.

Приступив к геохимическому изучению доманиковых отложений Башкирии, мы столкнулись с недостаточностью кернового материала, хотя число пробуренных скважин велико и все они освещены электрокаротажными диаграммами, на которых отложения доманика четко выделяются по пике высоких кажущихся удельных сопротивлений  $R_k$ .

Эти электрокаротажные диаграммы дают представления о мощностях доманиковых отложений, но форма кривой в связи с литологическими и геохимическими свойствами пород до сих пор не анализировалась.

Одной из задач нашего исследования и является увязка литологии разреза доманика Башкирии с формой электрокаротажной кривой. В работе излагается метод сопоставления электрокаротажного разреза с литологическим разрезом скважины, а также с содержанием в породе органического глерода.

Отложения доманика на электрокаротажной кривой характеризуются низким сопротивлений, доходящих в отдельных районах до 2500 ом · м и более.

В наиболее часто встречающихся разрезах максимуму кривой отвечает тризательная аномалия на кривой спонтанной поляризации, приходящаяся примерно на среднюю треть мощности доманика. В начале и в конце века доманика в характерных разрезах наблюдается повышенная глинизация отложений, чем и объясняется возрастание значений кривой  $PC$  в кровле подошвы доманика (рис. 1).

Для решения поставленной задачи были использованы данные химических анализов пород (процентное содержание  $CO_2$  и  $C_{орг}$ ), сделанных в лаборатории геохимии вод и пород Института нефти АН СССР. Исследованные образцы (70 штук) взяты из скважин, характеризующих различные районы Башкирии (Караидель, Апрельково, Байкибашево, Уржумово, Старо-Петрово, Орьбаш, Шкапово, Сараево, Кебачево, Николаевка, Стерлибашево и другие), и соответствующим образом привязаны к электрокаротаж-

ным диаграммам, с которых снимались отвечающие этим образцам величины сопротивлений.

На основании данных химических анализов и величин кажущихся удельных сопротивлений  $\rho_k$  были построены графики. Пользуясь схемой классификации глинисто-карбонатных пород по содержанию  $\text{CaCO}_3$ , предложенной С. Г. Вишняковым (2), и произведя соответствующий пересчет карбоната

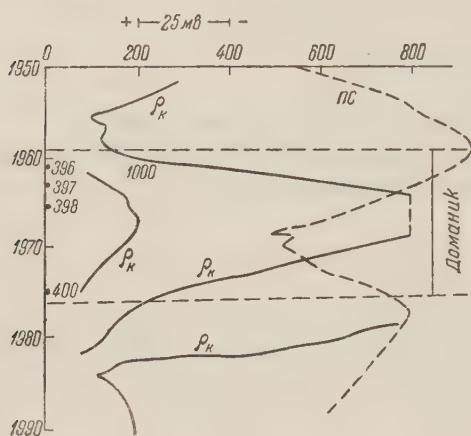


Рис. 1. Электрокаротажная диаграмма скважины № 1 «Каирово»

кальция на процентное содержание  $\text{CO}_2$  (табл. 1), мы выделили на графиках соответствующие литологические разности порода, начиная от известковистых глин и кончая известняками. На графике рис. 2 приводится зависимость между величиной  $\rho_k$  и процентным содержанием  $\text{CO}_2$ , и зависимость между величиной процентного содержания  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$ . Из рис. 2 видно, что величины кажущихся удельных сопротивлений медленно и постепенно нарастают по мере перехода от известковистой глины до глинистых известняков и затем резко поднимаются в области, отвечающей известнякам. На рис. 1 видно, что известковистым глинам отвечают малые значения содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$ , а максимум кривой  $[\text{C}_{\text{орг}}] - [\text{CO}_2]$  глинам — глинистым мергелям. После этого, постепенно спадая, кривая переходит в область, отвечающую известнякам, где приближается к горизонтальной оси координат. Обращает на себя внимание значительный разброс точек, приходящийся на область глинистых мергелей и глин. Оказывается, что ниже кривой группируются образцы, отобранные из скважин юго-востока Башкирии (районы Кебьячево, Стерлибашево, Карлы), а выше кривой — образцы из скважин севера, запада и юго-запада (Караидель, Сараво, Уржумово, Шкапово, Культюба, Югомашево). Ввиду этого на рис. 2 проведено три кривых. Кривая IIв дает представление о среднем содержании  $\text{C}_{\text{орг}}$  в различных типах пород в северо-западном, северных и западных районах Башкирии, кривая IIа — для районов юго-востока Башкирии (Стерлибашево, Кебьячево, Карлы), а кривая IIб дает схематическое представление о распределении  $\text{C}_{\text{орг}}$  по типам пород всей исследованной площади Башкирии. Поведение кривых вполне закономерно, так как органический материал накапливался в отложениях бассейна неравномерно. По профилю глины — известняки; максимальное содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  приходится на зону пелитовых осадков, состоящих из тонкоглинистых фракций, которые обладают повышенной адсорбционной способностью (4). Полученные нами экспериментальные кривые (рис. 2) хорошо иллюстрируют это положение.

Из графика рис. 2 вытекает, что содержание органического материала не отражается на поведении электрокаротажной кривой, так как в противном случае области повышенных содержаний  $\text{C}_{\text{орг}}$  отвечали бы какие-то

кальция на процентное содержание  $\text{CO}_2$  (табл. 1), мы выделили на графиках соответствующие литологические разности порода, начиная от известковистых глин и кончая известняками.

На графике рис. 2 приводится зависимость между величиной  $\rho_k$  и процентным содержанием  $\text{CO}_2$ , и зависимость между величиной процентного содержания  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$ .

Из рис. 2 видно, что величины кажущихся удельных сопротивлений медленно и постепенно нарастают по мере перехода от известковистой глины до глинистых известняков и затем резко поднимаются в области, отвечающей известнякам. На рис.

Таблица 1

Название пород	$\text{CaCO}_3$ , %	$\text{CO}_2$ , %
Глина	5—0	0—11
Известковистая глина	25—5	
Глинистые мергели	50—25	11—22
Мергели	75—50	22—33
Глинистые известняки	95—75	33—41
Известняки	100—95	41,8—44

менения на кривой  $\rho_k$ . Причину этого явления, видимо, надо искать в физическом состоянии органического материала, содержащегося в доманике. Следовательно, исходя из кривой  $I$  на рис. 2, можно сделать вывод, что электрокаротажная характеристика ( $\rho_k$ ) в разрезах доманика Башкирии в основном зависит от степени карбонатности породы и по величине кажущегося удельного сопротивления можно выделять в разрезе различные литоло-

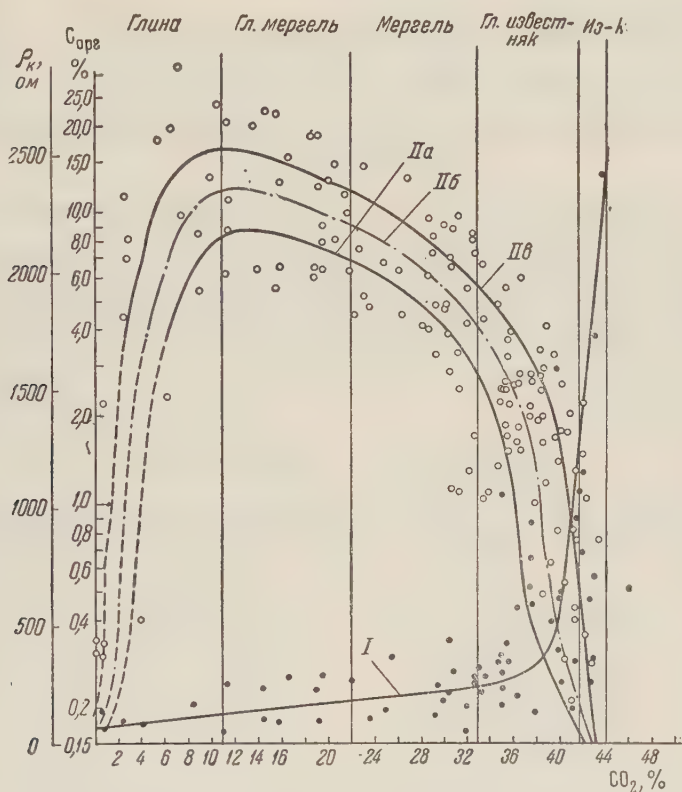


Рис. 2. График зависимости между кажущимся удельным сопротивлением  $\rho_k$  ( $I$ ), содержанием  $C_{орг}$  ( $II$ ) и карбонатностью образца

ические типы пород. Кривые  $II$  на рис. 2 позволяют выделить те же типы пород и среднее содержание  $C_{орг}$  в них. При совмещении кривых  $I$  и  $II$  можно выделять отдельные типы пород и отвечающие им средние содержания  $C_{орг}$ .

В качестве примера использования электрокаротажных диаграмм для расчета мощностей различного типа пород и содержания в них  $C$  приведем приблизительный подсчет по скв. № 1 площади Карово. Зная удельные веса пород и принимая один погонный метр по разрезу за  $1 \text{ м}^3$ , подсчитаем среднее содержание  $C_{орг}$  по скважине. Для этого по кривой  $II$  рис. 2

находим средние величины  $C_{орг}$  для отдельных пород (см. табл. 2). Затем произведем пересчет для данной скважины в килограммах на столб породы

Таблица 2

Название породы	Величина кажущ. удельн. сопротивл.	$C_{орг}$ кг/м <sup>3</sup> (средн.)
Глина	0—130	61,0
Глинистые мергели	130—200	108,5
Мергели	200—270	66,5
Глинистые известняки	270—1300	21,5
Известняки	1300—2550	1,6



Таблица 3

Название породы	Мощность по скв. № 1, м	С <sub>орг</sub> на скваж., кв		Мощность в % от общей мощн. по скв.	Распределение С <sub>орг</sub> по типам пород в % от общего С <sub>орг</sub> по скваж.
		вычисленное по кривой II	вычисленное по химическим анализам		
Глины	нет	—	—	—	—
Глинистые мергели	0,5	130	не опр.	2,9	9,2
Мергели	3,0	519,5	658	17,6	36,9
Глинистые известняки	13,5	755,0	767	79,5	53,8
Известняки	нет	—	—	—	—
	17,0	1404,5	1425	100	100

данного типа соответствующей мощности, принимая площадь основания в 1 м<sup>2</sup>. Результаты этих пересчетов сведены в табл. 3.

Проведенная работа позволяет использовать каротажный материал для построения региональных карт фаций, карт распределения органического углерода С<sub>орг</sub> даже при отсутствии кернового материала.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
16 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Страхов, Тр. Инст. геол. наук, в. 17, геол. серия, № 6 (1934)  
<sup>2</sup> Спутник полевого геолога-нефтяника, 1, 1954, стр. 364. <sup>3</sup> Справочник геолога по продуктивному газу, 2, 1952, стр. 347.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. И. КЛАССЕН и Н. Ф. МЕЩЕРЯКОВ

### ФЛОТАЦИЯ ЗЕРЕН МЕЛЬЧЕ $10\ \mu$ ГАЗАМИ, ВЫДЕЛЯЮЩИМИСЯ ИЗ РАСТВОРА

(Представлено академиком А. А. Скочинским 2 IV 1958)

Нижним пределом крупности минеральных зерен, достаточно эффективно отделяемых флотацией, является  $10\text{--}5\ \mu$ . Флотация более тонких зерен отличается малой избирательностью и сколько-нибудь удовлетворительное разделение минералов может быть произведено при очень невысоком извлечении. Поэтому руды многих ценных месторождений не могут быть использованы промышленностью, а на ряде обогащательных фабрик тонкие шламы практически не обогащаются.

Относительно причин плохого разделения флотацией тонких зерен имеется ряд соображений<sup>(1)</sup>. Одним из наиболее общих физических факторов, обуславливающих затруднительность флотации тонких зерен, является малая вероятность их столкновения с пузырьками воздуха. Имеющие крайне незначительную массу мельчайшие зерна увлекаются потоками воды, обтекающими пузырьки, и не соприкасаются с ними с достаточной силой в течение времени, необходимого для прилипания<sup>(2-5)</sup>. Затруднительность образования мельчайших зерен трехфазного контакта отмечалась П. А. Ребиндером<sup>(6)</sup>. То, что зерна мельче  $10\ \mu$  все же флотируют, хотя и малоизбирательно, объясняется рядом исследований, в том, что эти зерна предварительно образуют достаточно крупные флоккулы<sup>(7,8)</sup>. Но флотация зерен, как правило, избирательна.

Ранее мы теоретически обосновали целесообразность использования для флотации тонких зерен процесса выделения газов из раствора<sup>(9)</sup>. В этом случае для осуществления флотации нет необходимости столкновения зерен с пузырьками: последние

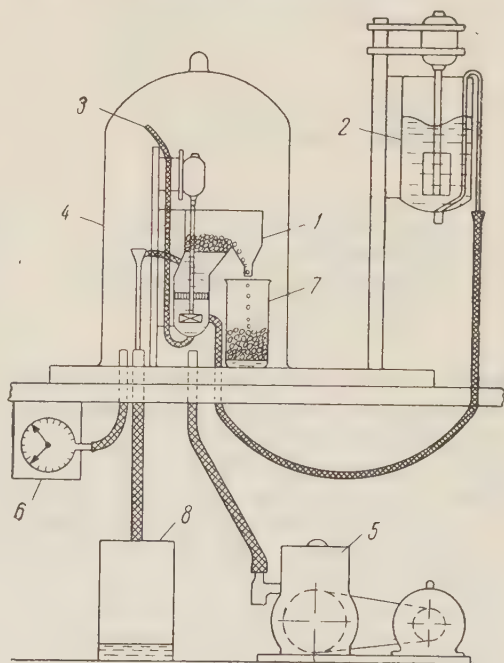


Рис. 1. Схема экспериментальной флотационной установки. 1 — флотационный аппарат механического типа, 2 — мешалка исходной минеральной суспензии, 3 — трубка для поступления воздуха при флотации механическим способом, 4 — вакуумный колпак, 5 — вакуумнасос, 6 — вакуумметр, 7 — сборник пенного продукта (концентрата), 8 — сборник нефлотировавшегося продукта (отходов)

возникают на достаточно гидрофобных поверхностях зерен. Кинетика механизма образования пузырьков исследованы довольно детально<sup>(1,9)</sup>.

В практике для флотации газами, выделяющимися из раствора, применялся так называемый «вакуумный процесс», в котором пересыщение раствора газов в суспензии достигается уменьшением давления над последней. Но возможность использования этого процесса для флотации зерен мельче  $10 \mu$  опровергается<sup>(10)</sup>. Сейчас вакуумный способ флотации практически не имеет применения.

Мы провели сравнительные опыты флотации зерен мельче  $10 \mu$  вакуумным способом и обычным, так называемым механическим, при котором воздух диспергируется механическим воздействием среды. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. На ней можно было проводить флотацию как механическим, так и вакуумным способом, что повышало сопостав-

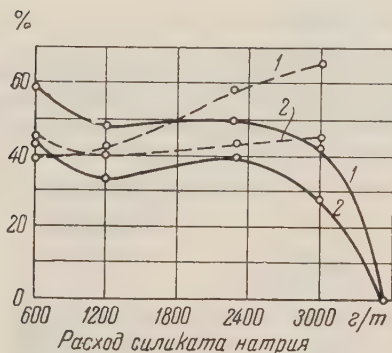


Рис. 2. Разделение флотацией зерен флюорита и кварца мельче  $10 \mu$  вакуумным (1) и механическим (2) способом. Пунктирные линии — содержание  $\text{CaF}_2$  в концентрате, сплошные — извлечение  $\text{CaF}_2$  в концентрат

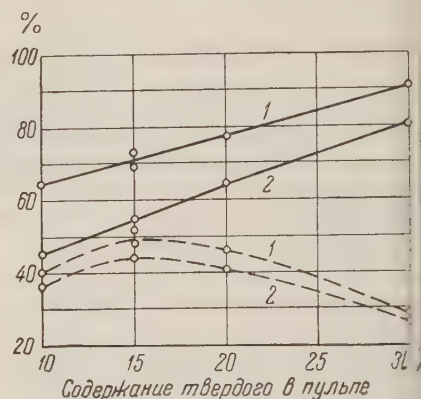


Рис. 3. Разделение флотацией зерен флюорита и кварца мельче  $10 \mu$  при разной плотности суспензии. 1 — вакуумный способ, 2 — механический способ. Пунктирные линии — содержание  $\text{BaSO}_4$  в концентрате, сплошные — извлечение  $\text{BaSO}_4$  в концентрат

мость опытов. При флотации механическим способом суспензия после контакта с реагентами постепенно подается в обычную флотационную машину механического типа 1 (рис. 1) из сосуда с мешалкой 2; атмосферный воздух засасывается по трубке 3 и диспергируется импеллером флотационной машины. При флотации вакуумным способом машинка закрывается колпаком 4, под которым вакуумнасосом 5 создается вакуум в пределах 700—740 мм рт. ст. Импеллер при этом вращается очень медленно (80 об/мин) и лишь слегка перемешивает суспензию. Флотация осуществляется пузырьками, возникающими в суспензии вследствие понижения давления над ней. Во всех случаях опыты флотации моделировали непрерывный процесс.

Флотации с помощью олеата натрия подвергались смеси барита с кварцем и флюорита с кварцем, измельченные в вибромельнице до  $10 \mu$  (верхний предел крупности зерен контролировался седиментацией). Содержание флотуемых минералов в исходной смеси равнялось 25%.

Характерные для большого числа опытов результаты флотации вакуумным и механическими способами приведены на графиках (рис. 2, 3). При изучении действия жидкого стекла отмечается (рис. 2), что применение вакуумного способа значительно улучшает флотацию, увеличивая при прочих равных условиях содержание барита или флюорита в концентрате на 15—20% при одновременном возрастании извлечения на 10—15%.

Преимущество флотации тонких зерен газами, выделяющимися из раствора, особенно отчетливо проявляется при ведении процесса в разбавленной пульпе (рис. 3). Флотация может регулироваться степенью пересыщения

раствора воздуха (изменением вакуума). При чрезмерно большом пересыщении раствора избирательность вакуумной флотации снижается.

Таким образом, приведенные опыты в согласии с теоретическими предположениями подтвердили возможность улучшения флотации зерен мельче 10  $\mu$  газами, выделяющимися из раствора.

Поступило  
2 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Классен, Горн. журн., № 10 (1950). <sup>2</sup> A. M. Gaudin, P. M. Maisehoff, Trans. AIME, **112** (Milling Methods), 1303 (1934). <sup>3</sup> J. Wark, Principles of Flotation, Melbourne, 1940. <sup>4</sup> R. Spedden, W. Hannan, Mining Technology, **12**, 11, № 2 (1948). <sup>5</sup> В. И. Классен, В. А. Мокроусов, Введение в теорию флотации, 1953. <sup>6</sup> П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. хим., **1936**, 707. <sup>7</sup> З. В. Волкова, ЖФХ, **20**, 1946 (1946). <sup>8</sup> A. M. Gaudin, A. Schumann, A. W. Schlechten, J. Phys. Chem., **46**, 902 (1942). <sup>9</sup> В. И. Классен, Вопросы теории аэрации и флотации, 1949. <sup>10</sup> А. Ф. Таггарт, Основы обогащения руд, 1958.





В. М. БУДЬКО

# ТИПЫ РАЗРЫВНЫХ НАРУШЕНИЙ КРАСНОЦВЕТНОЙ ТОЛЩИ ПОЛУОСТРОВА ЧЕЛЕКЕН

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 III 1958)

В статье излагается классификация разрывных нарушений, развитых в пределах выходов красноцветной толщи на полуострове Челекен; материал для статьи собран в течение летних периодов 1955—1957 гг.

Для выделения типов разрывных нарушений нами был проведен анализ распределения частот амплитуд разрывов (см. рис. 1). Стратиграфические

амплитуды разрывов устанавливались по данным (5). Особенности строения графика (рис. 1, 1) позволили предположить: а) логарифмы величин амплитуд разрывов, входящих в одну генетическую группу, распределяются по нормальному закону; б) исследуемое распределение является гетерогенным и состоит из двух нормальных распределений, соответствующих двум крупным группам разрывных нарушений (2). Как будет

видно из дальнейшего изложения, второе предположение хорошо согласуется с данными геологических наблюдений.

Для получения характеристики разрывов, которые присутствуют на структуре в небольшом количестве и поэтому не выделились в самостоятельное распределение, производилось изучение ориентировки плоскостей смещений по отношению к простиранию оси структуры или по отношению к грязевым вулканам. Особенно отчетливо закономерности ориентировки проявились на структурных диаграммах, при обработке которых нами была принята неравномерная исходная гипотеза (4). Структурные диаграммы и диаграммы-розы углов падения дали возможность получить также характеристику ориентировки разрывов для структуры в целом.

Разрывные нарушения, относящиеся к одной генетической группе, характеризуются определенным типом связи между величинами амплитуд и углов падения. Поэтому для проверки принадлежности системы разрывов к одной из групп мы исследовали характер связи между названными величинами (3).

В результате анализа (7) полученного нами гетерогенного распределения были выделены два нормальных распределения; для правого (рис. 1, 2) среднее значение амплитуд составляет 46,5 м, а для левого (3) 5,5 м. Та-

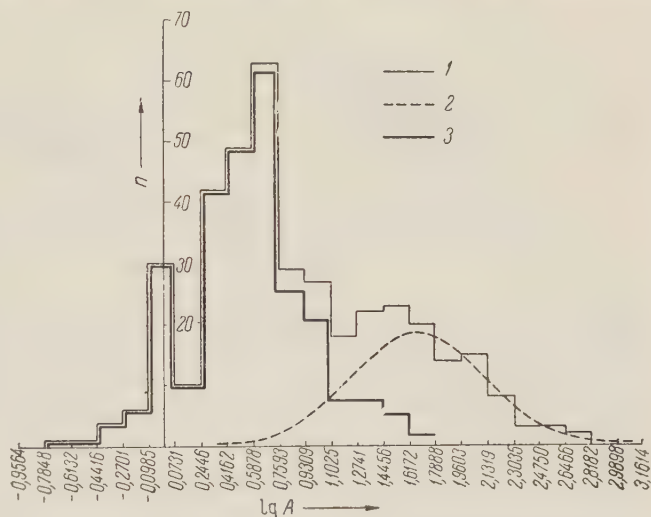


Рис. 1. Графики распределений частот величин амплитуд разрывов

ким образом, в зависимости от величины амплитуды все разрывы делятся на две группы: в первую входят нарушения с амплитудами порядка десятков и сотен метров, а во вторую — с амплитудами от долей метра до нескольких метров. Первую группу мы назвали группой панантиклинальных разрывных нарушений, так как многие входящие в нее разрывы простираются за пределы описываемой центральной части структуры, не выходя, однако, за редкими исключениями, за пределы структуры в целом. Разрывы второй группы названы нами мерантиклинальными, так как их длина ограничивается пределами отдельных участков структуры.

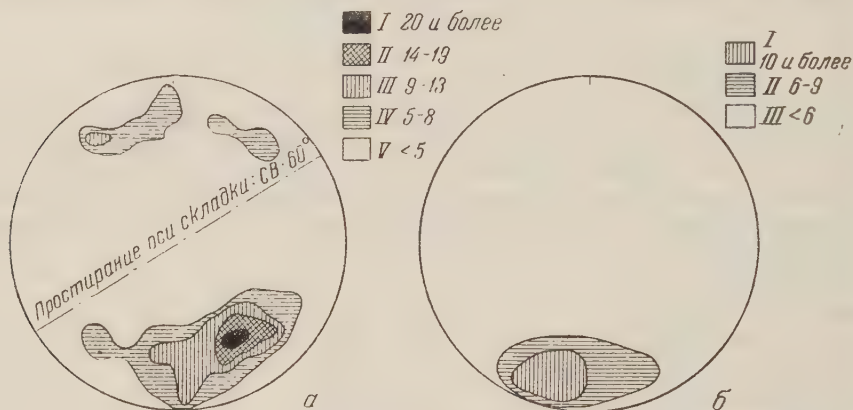


Рис. 2. Пространственная ориентировка разрывных нарушений. а — структура в целом, число нарушений 512; б — район вулкана Алигул, число нарушений 48. Римские цифры — номера зон с указанием концентрации разрывов в равноплощадных разрядах

На рис. 2 а дана структурная диаграмма, полученная в результате ориентирования зон равных концентраций полюсов разрывов, нанесенных на сетку Каврайского. Из рисунка видно: а) простираение большинства разрывов приблизительно совпадает с простираением оси складки; б) 66% разрывов падают к юго-востоку и лишь 34% — к северо-западу; в) средний угол падения сместителей составляет около 65°. Кроме рассмотренной диаграммы, характеризующей ориентировку плоскостей разрывов для структуры в целом, структурные диаграммы были построены и для отдельных ее участков. Диаграммы участков оказались тождественными друг другу и общей диаграмме структуры. Резко отличается от остальных лишь диаграмма района грязевого вулкана Алигул (рис. 2 б): верхний максимум на ней отсутствует, а нижний смещен к юго-западу. Как видно на аэрофотоснимках, это объясняется наличием на участке большого количества разрывных нарушений в виде дуг с общим центром, приблизительно совпадающим с центром вулкана. Эти нарушения выделены нами в группу дугообразных разрывов.

К четвертой группе отнесены мелкие разрывы, возникающие в крыльях нарушений других групп в результате деформации сдвига вмещающих пород. Разрывы этой группы мы будем называть сопряженными трещинами.

Ниже дается характеристика нарушений трех первых, основных групп.

1. П а н а н т и к л и н а л ь н ы е р а з р ы в ы. В логнормальное распределение со средним значением амплитуд 46,5 м входит около 30% всех челекенских разрывов. Учитывая, что цифра несколько завышена за счет дугообразных разрывов, можно полагать, что не менее четверти всех нарушений относятся к описываемой группе. Панантиклинальные разрывы распределены на структуре почти равномерно, однако в ядре складки числитель на единицу площади несколько больше, чем на периферии. Структурная диаграмма, построенная для разрывов с амплитудами более 40 м, показывает, что 80% таких нарушений имеют северо-восточное простираение

лишь 20% — северо-западное, т. е. простирание разрывов обычно совпадает с простиранием оси структуры. Величины амплитуд нарушений изменяются от нескольких метров до сотен метров, но эти крайние значения редки: 7% разрывов имеют амплитуды от 28 до 91 м и лишь 11% — менее 13 или более 200 м. Характерно изменение амплитуды по простиранию, причем ее максимальное значение обычно приурочено к средней части разрыва. Протяженность разрывов обычно около 1000 м, но иногда достигает 3—4 км. Углы падения сместителей варьируют в пределах 44—88°, 61% нарушений имеют углы от 51 до 70°. Между углами падения и амплитудами разрывов имеет место обратная корреляционная связь, т. е. с увеличением угла падения амплитуда уменьшается. Все исследованные панантиклинальные разрывы оказались сбросами или сдвига-сбросами с углами смещения от 0 до 40°.

При переходе из отложений красноцветной толщи в акчагыльские и пшеронские отложения разрывы обычно не изменяют своего характера, лишь при малой амплитуде разрыва трещина иногда исчезает за пределами красноцветов, заменяясь пликативной деформацией надкрасноцветных отложений.

Пересечения панантиклинальных разрывов друг с другом редки, при этом трещины более распространенных разрывов северо-восточного простирания смещаются разрывами северо-западного простирания. Во всех случаях пересечения мерантиклинальных разрывов с панантиклинальными происходит смещение трещин последних. Часто от панантиклинального разрыва ответвляется ряд мерантиклинальных нарушений, образуя структуры типа «конского хвоста». Отчетливые пересечения панантиклинальных разрывов с дугообразными отсутствуют.

Морфология трещин панантиклинальных разрывов обычно довольно сложна: крупные разрывы часто состоят из двух и более параллельных трещин, породы в узких блоках между которыми сильно смяты и рассеяны мелкими сопряженными трещинами. Подобные зоны дробления часто образуются также в местах сближения крупных разрывов. Широко распространенным видом деформации рассекаемых разрывом отложений является изгиб слоев в направлении, обратном движению блока. Перечисленные особенности строения трещин мощная минерализация их, и обильные минеральные источники, приуроченные к ним, делают панантиклинальные разрывы хорошо заметными на местности и на аэрофотоснимке.

2. Мерантиклинальные разрывы. Группа включает более 60% всех разрывов Челекена и является, таким образом, основной группой. Наибольшая густота мерантиклинальных разрывов наблюдается в ядре структуры и в восточной части юго-восточного крыла. Простирание большинства разрывов близко к простиранию оси складки, но на некоторых участках структуры развиты системы нарушений, простирающихся перпендикулярно оси брахиантклинали. Амплитуды разрывов от долей метра до нескольких метров, в редких случаях — более 10—15 м. Характерно постоянство величины амплитуды, которая не изменяется по простиранию даже при переходе разрывов в надкрасноцветные отложения. Обычная длина трещин — несколько сотен метров, но встречаются и разрывы длиной до 1000—1400 м. Углы падения сместителей изменяются в пределах от 20 до 80°, в среднем около 65°. При пересечении разрыва глубоким углом иногда заметно некоторое выполаживание сместителя с глубиной. Между величинами амплитуд и углов падения установлена прямая корреляционная связь. Все мерантиклинальные нарушения являются сбросами с углами смещения 0—6°, иногда до 10—16°.

Пересечения мерантиклинальных разрывов с разрывами, входящими в группу дугообразных нарушений, встречаются редко, причем в одних случаях смещенными оказываются трещины мерантиклинальных, а в других — трещины дугообразных разрывов. Такой же характер имеют многочисленные взаимные пересечения мерантиклинальных разрывов раз-



личного простирания. Пересечения и разветвления мерантиклинальных разрывов при небольших расстояниях между ними часто приводят к образованию большого количества мелких блоков, стратиграфическая привязка которых чрезвычайно затруднительна.

Мерантиклинальные разрывы наиболее часто имеют трещины-швы с притертыми стенками, но иногда наблюдается небольшое раскрытие трещин — от нескольких миллиметров до 10—30 см. В таких случаях трещина выполнена перематой глиной или песком.

3. Дугообразные разрывы. По подсчетам, при которых принимались во внимание положение на структуре, простирание, углы падения и амплитуда, дугообразные разрывы составляют около 8—10% от общего числа развитых на структуре нарушений. Наиболее часто они встречаются в районе вулканов Алигул и Розовый Порсугель, причем дуги обращены вогнутостью в сторону вулканов. Длина отдельных дуг составляет 30—90°, т. е. в зависимости от расстояния до вулкана 100—2000 м. Амплитуды разрывов — от нескольких метров до десятков метров, редко — более ста метров. По мере удаления от вулкана амплитуды уменьшаются, одновременно несколько уменьшаются и углы падения сместителей.

Рассекаемые трещиной разрыва породы обычно сильно смяты и раздроблены, а трещина часто представляет собой зону развития брекчии трещин мощностью 0,3—2,0 м. Трещины многих разрывов сильно минерализованы, а иногда к ним приурочены источники воды, выходы нефти и газа.

Характер взаимных пересечений разрывов трех первых групп свидетельствует о том, что наиболее древними являются панантиклинальные нарушения. Заложение мерантиклинальных разрывов началось до образования дугообразных нарушений, а в основном происходило на более поздних этапах развития структуры. Развитие многих крупных нарушений сопровождалось возникновением в их крыльях сопряженных трещин.

Расположение на структуре, ориентировка, характер связи между величинами углов падения и амплитуд и другие особенности панантиклинальных разрывов позволяют сделать вывод, что эти нарушения образовались в результате растяжения пород в период формирования складки. В группе панантиклинальных нарушений входят и разрывы, возникновение которых связано с общим погружением Прибалханской депрессии, предшествовавшим началу поднятия Челекенской структуры (6). Строение и размещение на структуре мерантиклинальных нарушений хорошо согласуется с положением о возникновении части челекенских разрывов в результате нарушения и в процессе последующего восстановления гравитационного равновесия слагающих структуру отложений (5). Особенности ориентировки дугообразных разрывов подтверждают справедливость заключения, что возникновение их связано с проявлением грязевого вулканизма (5, 6).

Наибольшей глубиной заложения обладают, несомненно, панантиклинальные разрывы, амплитуды которых достигают нескольких сотен метров.

В связи с этим необходимо положительно решать вопрос о возможности достижения некоторыми крупными разрывами нефтеносных горизонтов красноцветной толщи. В решении этого вопроса большое значение имеет также изучение минерализации трещин разрывов, уже давшее некоторые положительные результаты (1).

Лаборатория аэрометодов  
Академии наук СССР

Поступило  
19 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Будько, Сборн. Геология Закаспия, 1, 68 (1958). <sup>2</sup> А. Б. Вистелиус, ДАН, 63, № 1, 69 (1948). <sup>3</sup> А. Б. Вистелиус, Зап. Минерал. общ., 77, № 2, 147 (1948). <sup>4</sup> А. Б. Вистелиус, Зап. Минерал. общ., 86, № 6, 691 (1957). <sup>5</sup> М. А. Романова, Тр. Ленингр. общ. естествоисп., 69, 2, 116 (1957). <sup>6</sup> В. В. Сидорович, Тр. Инст. геологии АН ТуркмССР, 1, 268 (1956). <sup>7</sup> A. Hald, Statistical Theory with Engineering Applications, N. Y., 1952.

Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН

## О КЕМБРИИ БАЙКАЛЬСКОГО НАГОРЬЯ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ

Изучение кембрийских отложений области Байкальского нагорья прошло ряд этапов — от открытия здесь отдельных точек с остатками кембрийских фаун к признанию (за последние годы) широкого распространения их в геологическом прошлом с последующим смывом на обширных площадях. На смену представлениям о Байкальском нагорье как о центральной части Древнего темени Азии — сложной структуры, состоявшей из докембрийских осадочных и магматических образований, с наложением на них проявлений докембрийских тектонических процессов, — постепенно утвердился взгляд, что здесь присутствуют мощные отложения докембрия и кембрия, проявлениями докембрийского и раннепалеозойского (салаирского) тектогенеза. Наибольшую роль в создании правильного представления об истории геологического развития этой части Восточной Сибири сыграли многочисленные открытия остатков фауны археоциат <sup>(1)</sup>, отчасти и более редкие находки трилобитов.

Открытие археоциат по р. Олиндо (Олдында), в бассейне р. Витима и в других районах показало большую мощность местами сохранившихся кембрийских отложений и сложный литологический состав. Стратиграфия их еще недостаточно разработана. По материалам треста «Забайкалзолото», по находкам остатков археоциат Н. П. Михно, А. К. Гусевой, К. А. Шахвартовой, Л. И. Салопы и др., по находкам немногих местонахождений с остатками кембрийских трилобитов, изученных Н. Е. Чернышевой и др., кембрий представлен в области нагорья мамаканской и янгудской толщами по Л. И. Салопу — <sup>(3)</sup> и личное сообщение). Мамаканская толща, состоящая из трех свит (нижняя падроканская, верхняя падроканская и сидельтинская), представляет самые низы нижнего кембрия, пока органическими остатками не охарактеризованные. Все выявленные органические остатки приурочиваются к слоям янгудской толщи, расчлененной (по Л. И. Салопу) на три свиты: нижняя янгудская, средняя янгудская и верхняя янгудская. При этом остатки фауны и водорослей приурочиваются более всего к слоям нижней янгудской свиты, меньше — к средней свите.

Произведенное автором первое монографическое изучение остатков археоциат и водорослей из слоев янгудской толщи, с учетом результатов прежних определений его же, а также И. Т. Журавлевой, Н. Е. Чернышевой и Н. В. Покровской, позволяет считать нижнюю из трех янгудских свит, представляющей середину и верхи нижнего кембрия и низы среднего отдела. Средняя янгудская свита составляет более высокие слои среднего кембрия, как и вышележащая верхняя янгудская свита глинистых и песчанистых известняков, пока органическими остатками не охарактеризованная. Поскольку изученные автором тафоценозы показали на широкие палеогеографические связи кембрийского бассейна области Байкальского нагорья и на возможности дробной стратификации его отложений, то представляется необходимым отметить основные результаты выполненной автором монографической работы. По данным для Янгудско-Мамаканского района нагорья, кембрийские отложения которого в настоящее время представляются изу-

ченными довольно хорошо, ныне можно выделять в Восточной Сибири ряд опорных кембрийских палеонтологических зон, притом в следующей возрастной последовательности:

## Н и ж н и й к е м б р и й

### Коленеканский ярус

1. Мамаканская толща Л. И. Салопа<sup>(3)</sup> в составе нижней падроканской, верхней падроканской и сидельтинской свит. Органические остатки не установлены.

### Алданский ярус

2. Янгудская толща, нижняя янгудская свита в ее преобладающей мощности нижней части:

а. Нижняя янгудасписовая зона: археоциаты — *Sphaerocyathus plancticus* Vologdin, *Sphaerocyathus* sp., *Vacuocyathus* sp., *Ajacycyathus* sp., *Leptosocyathus crassimuralis* Vologdin, *Salopicyathus complanatorporosus* Vologdin, *Sibirecyathus* sp., хиолиты — *Hyolithes* sp., трилобиты — *Jangudaspis princeps* Ogienko, *J. nodus* Ogienko, водоросли — *Protuberantia vesicularis* Vologdin.

б. Средняя янгудасписовая зона: археоциаты — *Archaeolynthus* sp. II, *Turricyathus tabulatus* Vologdin, *Ajacycyathus neoacutus* Vologdin, *A. aff. intracostatus* Vologdin, *A. cf. moori* Vologdin, *A. cf. proskurjakovi* Tolst., *A. cf. septofidis* Vologdin, *Leptosocyathus* sp., *Ethmophyllum* sp. (*Eth. cf. gr. grandiperforatum* Vologdin), *Coscinyathus intracurvatus* Vologdin, *C. laxiseptatus* Vologdin, *Coscinyathus* sp. I, II, трилобиты — *Jangudaspis princeps* Ogienko.

в. Озагиевая зона доломитовой пачки с остатками сине-зеленых водорослей, ближе не изученных, и с редкими *Ajacycyathus* sp.

г. Верхняя янгудасписовая зона: археоциаты — *Archaeolynthus* aff. *vologdini* Yakovlev, *A. bilateralis* Vologdin, *Vacuocyathus excentricus* Vologdin, *Ajacycyathus gussevae* Vologdin, *A. aff. neiburgianus* Vologdin, *A. baikalicus* Vologdin, *A. flexuosus* Vologdin, *A. salebrosus* Vologdin, *A. aff. salebrosus* Vologdin, *A. delicatus* Vologdin, *Ajacycyathus* sp. I, II, III, IV, V, *Taylorcyathus* sp. I, *Leptosocyathus crassimuralis* Vologdin, *Vacuocyathus* sp., *Ethmophyllum laminosum* Vologdin, *Coscinyathus cornucopia* Bornemann, *C. aff. corbicula* Walcott, *C. oldyndicus* Vologdin, *C. incurvus* Vologdin, *C. digitiformis* Vologdin, *C. latiusculus* Vologdin, *C. asymmetricus* Vologdin, *Coscinyathus* sp. I, III, хиолиты — *Hyolithes* sp. III, рубки — *Chancelloria* sp. I, трилобиты — *Jangudaspis princeps* Ogienko, *Bathyriscellus firmus* Ogienko (MS), водоросли — *Chabakovia cavitata* Vologdin, *Angulocellularia anisotoma* Vologdin, *Epiphyton densum* Vologdin. Ряд видов археоциатов *Bathyriscellus* (вероятно, древнейших из представителей долихомотопии) заставляют признавать геологический возраст зоны как переходный от алданского яруса к ленскому.

### Ленский ярус

3. Янгудская толща, средние горизонты нижней янгудской свиты Л. И. Салопа:

а. Хиолитовая зона с остатками хиолитов и трилобитов, ближе не изученных. Залегаet в 800 м над основанием нижней янгудской свиты (р. Маммакан).

б. Губково-водорослевая зона (р. Пр. Мамакан): остатки шаровидных губок и форм р. *Chancelloria* Walcott и водорослей *Epiphyton fasciculatum* Chapman, *Renalcis jaceuticus* Korde.



в. Чанселлориевая зона: остатки недостаточной сохранности археоциат, *Chancelloria* sp. I и трудноопределимых водорослей. Из археоциат определен *Sphaerocyathus* sp. (S. cf. *plasticus* Vologdin), из водорослей — *Urbicularia latiuscula* Vologdin.

г. Сибирециатовая зона: *Archaeolynthus* sp. II, *Leptosocyathus* aff. *curtiseptatus* Vologdin, *Leptosocyathus* sp. I, *Tumulocyathus primitivus* Vologdin, *T. macrotumulatus* Vologdin, *Tumulocyathus* sp., *Sibirecyathus salopi* Vologdin, *Sibirecyathus* sp. I., *Ajacyathus bigoti* Vologdin, A. cf. *tumulus* Vologdin, A. *dissepimentalis* (Vologdin), A. *spinosus* (Vologdin), A. *schinensis* (Vologdin), *Ethmophyllum gracilis* Vologdin, E. *rotundum* Vologdin, хиотиты — *Hyolithes* sp. II, водоросли — *Renalcis granosus* Vologdin, *Epiphyllum fasciculatum* Chapman, E. *fruticosum* Vologdin, обильные неопределимые остатки трилобитов (р. Гукитик, в 800 м от устья).

д. Редлихиновая зона: массовые остатки археоциат, в частности, *Ajacyathus salopi* Vologdin, трилобиты — *Redlichina* sp. I, II, *Chakasskia* sp. n. N. Tschernysheva, *Rondocephalus* sp., *Granularia* aff. *babakovensis* Pletaeva, *Kootenia* sp., *Bergeroniaspis* sp., брахиоподы — *Kutorgina* sp. бассейна р. Ср. Мамакана; кл. Узкий в бассейне р. Янгуд). Стратиграфически зона расположена в 400 м ниже верхней границы нижней янгудской свиты.

## Средний кембрий

### Амгинский ярус

4. Янгудская толща, верхние горизонты нижней янгудской свиты Л. И. Салопы:

а. Кутениелловая зона: остатки трилобитов — *Kooteniella* sp., *Corynecyathus* sp., *Aojia* sp. (бассейн р. Ср. Мамакана). Расположена в нескольких метрах ниже кровли нижней янгудской свиты.

б. Верхняя водорослевая зона, соответствующая самым верхам нижней янгудской свиты, с остатками микроскопических планктонных водорослей.

в. Янгудская толща, средняя янгудская свита (низ), ориктоцефаловая зона: *Oryctoccephalus* sp. — (долина р. М. Гукит).

г. Средняя янгудская свита (верх): тонкинелловая зона: *Tonkinella birica* N. Tschernysheva, *Oryctocare lata* N. Tschernysheva, *Oryctocare* sp. Приурочивается к нижним и средним горизонтам средней янгудской свиты. Археоциаты не обнаружены (долина р. М. Гукит).

### Майский ярус (?)

5. Верхняя янгудская свита: глинистые и песчаные известняки, органическими остатками не охарактеризованные.

Современные данные по геологии Байкальского нагорья, данные к стратиграфии его кембрия <sup>(2)</sup>, выделяемого всюду за счет отложений, которые ранее относились к протерозою, по материалам Янгудско-Мамаканского района <sup>(3)</sup> показывают значительную мощность и сложный состав кембрийских отложений с местными их отличиями. Последнее, по-видимому, являются результатами местных особенностей проявления салаирских движений в области нагорья, как вековых вертикальных, так и связанных с фазами тектогенеза.

Кембрий области нагорья ныне представляется состоящим в низах из мощной толщи конгломератов с прослоями песчаников и гравелитов и, реже, глинистых сланцев нижней падроканской свиты (до 1100 м), из песчано-сланцевой подсвиты (3500 м) и песчаниковой подсвиты (1500 м) верхней падроканской свиты, из песчанисто-доломитовой сидельтинской свиты (300 м), выше которой залегает мощная, в основном карбонатная, янгудская толща, состоящая, по Л. И. Салопу <sup>(3)</sup>, из нижней янгудской свиты



известняков и, реже, доломитов (2200 м), средней янгудской известняковой свиты (500 м) и верхней янгудской свиты мергелей, глинистых сланцев и известняков (300 м). Таким образом, кембрийские отложения области Байкальского нагорья, местами достигающие по мощности 9800 м и несущие следы энергичных салаирских движений, были при этом, как оказывается, смяты первоначально в крупные складки северо-западного (саянского) направления, а затем и северо-восточного (байкальского), с образованием системы разломов как в кембрии, так и позднее.

Геосинклинальный характер кембрийских отложений центральной части Байкальского нагорья сомнений не вызывает.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
25 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Вологдин, ДАН, **111**, № 1 (1956). <sup>2</sup> А. Г. Вологдин, Acta Paleontol. Sinica, **5**, № 2 (1957). <sup>3</sup> Л. И. Салоп, Тр. ВСЕГЕИ, **1** (1954).

М. Ф. ДЗВЕЛЯ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОЛИГОЦЕНОВЫХ СЛОЯХ СЕВЕРНОГО СКЛОНА АДЖАРО-ИМЕРЕТИНСКОГО ХРЕБТА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 14 IV 1958)

По северному склону Аджаро-Имеретинского хребта, на разных высотах — 60 до 170 м, между Дзирульским и Саджавахойским меридианами, ряде участков широкими полосами выступают темно-серые плохослоистые глины олигоценового возраста.

Местами выходы этих глин, как это наблюдается в окрестностях сс. Вани, Вардзия и Опети, обусловлены тектоникой; на других участках — сс. Квалити, Свири, Маяковски, Гадиди и др. олигоценовые слои представлены в нормальных разрезах, участвуя в строении замеченных здесь эоноклинальных, синклинальных и антиклинальных структур.

Вопрос о стратиграфическом расчленении олигоценовых отложений, извитых на рассматриваемой территории, не получил еще в литературе определенного освещения, поэтому считаем небесполезным привести для его решения некоторые новые материалы, полученные нами во время летних полевых работ за 1954—55 г. Это тем более необходимо, что часть авторов, придерживаясь старой ошибочной схемы, описывают эоценовые слои как олигоцен.

Эоцен по северному подножью Аджаро-Имеретинского хребта представлен монотонными серо-зеленоватыми фораминиферовыми мергелями, в которых встречается микрофауна — *globigerinoides conglobatus* (B. Brady); *olivina* sp. и др. (опред. К. М. Арчвадзе), — указывающая на верхнеэоценовый возраст вмещающих их отложений.

Выше эоценовых мергелей залегают отложения олигоцена, стратиграфия которых приведена в настоящей статье.

Стратиграфию олигоценовых слоев можно наглядно изучить по разрезу, наиболее полно обнажающемуся в бассейнах рек: Джобоура (с. Квалити), Джамура (с. Клдиети), Ханисцхали (с. Маяковски) и др. Здесь почти по юду на верхнеэоценовые фораминиферовые зеленоватые мергели налегают оксосланцеватые, карбонатные темно-серые глины, отнесенные <sup>(3)</sup> еще в 1945 г. к хадумскому горизонту (нижний олигоцен), имеющему по северному склону Аджаро-Имеретинского хребта общую мощность 60 м. Хадумские слои, распространенные по р. Ханисцхали, содержат обильные рыбные остатки — чешуйки и скелеты, из которых П. Г. Данильченко были впервые определены *Serranus budensis* (Heckel), позволяющие, как указывает П. Г. Данильченко, вмещающую их породу считать эквивалентом глинам хадумского горизонта (нижний олигоцен) Северного Кавказа.

В этих же глинах обнаружены остатки трудно определимых микроорганизмов.

Взятые по реке Ханисцхали, у с. Маяковски, несколько образцов хадумских глин были подвергнуты петрографическому анализу (изучены Р. Геладзе в 1956 г.), показавшему следующий состав: тяжелая фракция в основном содержит доломита 81%, пирита 10%, нерудных непрозрачных минералов 2%, магнетит-ильменита 1%, биотита 1%, хлорита 1%, водных оксидов железа 1%; кроме того, в единичных зернах встречаются гранат,

циркон, рутил, апатит, мусковит и глауконит. Легкая фракция состоит из обломков глинистых пород (94%), полевых шпатов 5%; присутствуют также единичные зерна кварца. Гранулометрическая характеристика этих пород следующая: они содержат фракции 0,25 мм 0,26%, от 0,25 до 0,1 мм 2,82%, от 0,1 до 0,01 мм 35,44%, < 0,01 мм 61,48%, алевротовую глину с содержанием  $\text{CaCO}_3$  до 7,2%; тяжелую фракцию 1,26%.

По заключению С. Р. Геладзе (на основании изучения анализа шлифа) порода является известковистой алевроитовой глиной, имеет алевропелитовую структуру и слоистую текстуру. Порода состоит в основном из мелкокристаллического карбонатного материала с примесью глинистого вещества. В единичных зернах встречаются пирит, полевые шпаты, лимонит и глауконит.

Аналогичной фацией представлены хадумские слои и в других частях описываемой территории, с тем лишь различием, что на некоторых участках, как, например, у с. Табакини и к востоку от с. Маяковски, в разрезе хадума часто встречаются пропластки темно-сероватых мергелей и песчаных глин.

Свита хадумских слоев, согласно залегающая на фаунистически охарактеризованных верхнеэоценовых мергелях, не прослеживается непрерывной полосой по северному склону Аджаро-Имеретинского хребта. Отсутствие во многих местах, так же как в Мегрелии<sup>(2)</sup>, в основном объясняется среднеолигоценовым предмайкопским размывом.

Выше хадумских отложений залегают, по всей вероятности, с угловым несогласием, тонкосланцеватые плитчатые глины майкопской свиты, отнесенные нами к среднему и верхнему (?) олигоцену. Нижняя часть этих слоев по аналогии с гурийскими разрезами<sup>(3,4)</sup>, датируется нами как средний олигоцен.

Среднеолигоценовые слои, прекрасно обнаженные по р. Ханисцхали ниже с. Маяковски, литологически выражены тонкослоистыми, в большинстве случаев некарбонатными глинами, часто охарактеризованными желтоватыми выцветами ярозита. Здесь же нередко встречаются пропластки темно-серых мергелей; в верхней части свиты иногда попадаются сфероидальные включения сидеритов и тонкие пропластки сильно песчаных глин, местами с линзочками бурого угля. В нижней части глинистой толщи встречаются тонкие пропластки сероватых мергелей и редко конкреции сферосидеритов. В тонкоплитчатых темно-серых глинах встречаются многочисленные растительные остатки, из которых распознаются *chara* sp. (определение М. Д. Узнадзе), т. е. остатки растений, часто встречающихся в олигоценовых слоях Евразии.

Среднеолигоценовые слои представлены в основном алевроитовой глиной, обнаженной по р. Ханисцхали, недалеко от районной больницы. Они имеют следующую петрографическую характеристику (изучены С. Р. Геладзе в 6 образцах).

Гранулометрически выявлено содержание фракций: 25 мм 0,1—0,75% от 0,25 до 0,1 мм 1,76—4,32%, от 0,1 до 0,001 мм 26,36—33,03%, 0,01 мм 63,76—69,62; содержание  $\text{CaCO}_3$  6,2—9,4%.

В результате минералогического анализа тяжелой и легкой фракций выяснилось, что тяжелая фракция, главным образом, содержит пирита 52—80%, мусковита 1—2%, биотита 1—4%, хлорита 1—3%, авгита 1—2%, глауконита 2—4%, барита-целестина 2—3%, водных окислов железа 1—2%, нерудных непрозрачных минералов 2—4%, доломита 2—3%; магнетита 1%, циркона 1%; присутствуют единичные зерна эпидиот-целестина, корунда, граната, рутила, турмалина и зеленых роговых обманков.

Легкая фракция содержит обломков глинистых пород 84—92%; полевых шпатов 8—15% и кварца 1%.

Восходящий разрез олигоценовых слоев по наблюдаемой территории прерывается вследствие интенсивного размыва, имевшего место в пределах Аджаро-Имеретинского хребта до отложений миоценовых (чокрак) слоев.



т размыва уцелели лишь в некоторых местах небольшие клочки песчаников и глин, встречаемых возле с. Квалити и в районе с. Свири, не превосходящие общей мощностью 27 м.

Темно-серые глины, обнажающиеся у с. Квалити по р. Джобоура, имеют общую мощность не более 12 м и содержат: *Cuspidaria cuspidata*, *Leda* и др., также растительные остатки. В песчаниках, выступающих у сел. Свири около сел. Вахани, фауна не обнаружена. Общая мощность их не выше 15 м. Сопоставление вышеотмеченных глин и песчаников с гурийскими разрезами <sup>(4)</sup> олигоцена и нижнего миоцена дает некоторые основания приравнять их к сакарауло-тарханским слоям, тем более, что почти вся территория Гурии представляет собой северо-западную часть обширной территории — складчатой системы Аджаро-Имеретинского хребта.

Основываясь на вышеприведенных фактических материалах и общерегиональных исследованиях, проведенных нами за последние годы в пределах западной Грузии, мы можем отметить некоторые физико-географические черты, характерные для интересующей нас области в течение олигоценового времени.

Начавшиеся во второй половине палеогена поднятия суши в пределах южной части Гурии привели в олигоценовое время к сокращению морского бассейна, ограничив его пределы территорией Гурии и большей частью северного склона Аджаро-Имеретинского хребта. По-видимому, что полузамкнутое море посредством проливов соединялось с Ахалцхским бассейном на юге и на севере с морем, покрывавшим всю территорию, занятую ныне Мегрелией и Абхазией.

В существовавшем морском бассейне в начале олигоценовой эпохи осажались карбонатные глины, сменившиеся ко второй половине олигоценового времени глинами майкопской фации. К концу олигоцена продолжавшиеся поднятия суши еще более сузили границы моря и содействовали его обмелению, которое в то же время заполнялось грубозернистыми материалами. Областями денудации являлись; на юге — наиболее возвышенная часть Аджаро-Триалетской системы, представлявшей в олигоценовое время сушу, вытянутую в виде узкого острова широтного направления; на востоке Дзигульский массив, продукты разрушения которого выражены толщей грубых конгломератов, сложенных древними породами этого кристаллического массива. Материал сносился также с северо-западной суши, занимавшей, по-видимому, центральную часть современной Колхидской низменности.

По характеру органических остатков можно судить о том, что в первую половину олигоценовой эпохи в морском бассейне имелись благоприятные условия для процветания морских организмов. В дальнейшем эти условия ухудшились под влиянием изменившейся физико-географической обстановки.

Остатки наземной флоры в олигоценовых отложениях свидетельствуют о пышной теплолюбивой растительности, произраставшей в условиях влажного субтропического климата, наподобие современного климата юго-западного побережья Черного моря.

Полезные ископаемые, связанные с данным этапом геологического развития, в основном представлены в Гурии месторождениями нефти; за пределами описываемой территории, в Ахалцхской котловине, имеются залежи бурого угля, сформировавшиеся в условиях континентального режима.

Поступило  
10 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. И. Варенцов, Геологич. строение западной части Куринской депрессии, Изд. АН СССР, 1950. <sup>2</sup> М. Ф. Дзвеляя, Сов. геол., № 3 (1939). <sup>3</sup> М. Ф. Дзвеляя, Сов. геол., № 1 (1941). <sup>4</sup> М. Ф. Дзвеляя, ДАН, 106, № 2 (1956). Б. Ф. Мефферт, Тр. Всесоюз. геол.-развед. объедин., в. 180 (1932).



Л. А. КОЗУБОВА и М. В. КУЛИКОВ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 3 IV 1958)

В 1928 г. Н. С. Донским <sup>(1)</sup> в Западном Забайкалье, к северо-востоку от устья р. Ближний Гомор (бассейн р. Чикоя, недалеко от д. Гутай), впервые выделены палеонтологически охарактеризованные морские верхнепалеозойские отложения, отнесенные им к нижнему карбону.

П. И. Налетов и Е. П. Бессолицын <sup>(2)</sup> отнесли к пермо-карбону всю песчано-конгломерато-сланцевую толщу, развитую узкой полосой в среднем течении р. Чикой, на водоразделе рр. Куналей и Мергень.

В 1952 г. Д. Ф. Масленников впервые для всего Забайкалья провел монографическое описание брахиопод и моллюсков. На основании анализа изученной фауны Д. Ф. Масленников отнес все верхнепалеозойские территориальные отложения к нижней перми.

В 1955 г. Читинской геологопоисковой партией в устье р. Мергень найдена новая точка с фауной, М. В. Куликовым из этих мест по сборам А. Щеглова были определены *Spirifer* (*Licharewia*) cf. *grewingkii* Netsch. и *S. (Punctospirifer) cristata* Schloth., указывающие на верхнепермский возраст этих отложений. Ю. П. Деньгиным в 1956 г. по р. Моргинтуй впервые выделены пермские отложения, в которых, по М. В. Куликову, видовой состав фауны указывает на ее верхнепермский возраст.

Появившиеся впервые указания о присутствии верхней перми в Западном Забайкалье необходимо было обосновать дополнительными сборами фауны. С этой целью и для изучения взаимоотношения пермских отложений с граничащими с ними гранитоидами в 1957 г. Л. А. Козубова провела детальную геологическую съемку в нижнем течении р. Мергень. В результате этих работ, как это видно на прилагаемой схематической геологической карте и сводном разрезе, установлено залегание пермских отложений на размытой поверхности гранитов и проведен послойный сбор фауны, изучение которой позволило выделить верхнюю и нижнюю пермь. По литологическому составу осадочные породы, выступающие в нижнем течении р. Мергень, подразделяются на две толщи: нижнюю, сложенную конгломератами и песчаниками, и верхнюю, сложенную алевролитами.

**Н и ж н я я п е р м ь.** Нижнепермские отложения залегают непосредственно на гранитах и ороговикованных породах среднепалеозойского комплекса и представлены конгломератами, аркозовыми и дресвянистыми песчаниками. Наблюдается частое переслаивание песчаников и конгломератов.

Конгломераты представлены среднегалечными и крупногалечными разновидностями с песчаным и глинистым цементом. Довольно хорошо окатанная галька их состоит преимущественно из разнообразных гранитоидов, в том числе и непосредственно подстилающих пермские породы гранитов, порфиров, кислых туфов, песчаников и среднепалеозойских алевролитов.

Аркозовые песчаники имеют кремово-желтый цвет, мелкозернистую структуру. Им аналогичны песчаники, часто переслаивающиеся с конгломератами. Обломочный материал средней окатанности сцементирован гли-

истым веществом, выполняющим поры. В обломках присутствует преимущественно плагиоклаз, микроклин, кварц, биотит. Бурый биотит образует изогнутые расщепленные чешуйки с пониженным двупреломлением. Второгенное положение в породе занимают хлорит (по биотиту), роговая обманка, титано-магнетит с лейкоксеном, циркон и апатит, включенный в полевом шпате и биотите в виде призмочек. Окатанные обломочки пород состоят из тонкозернистого кварца и трахитоидной флуидной породы.

Дресвянистые песчаники образованы за счет минералов и обломков непосредственно подстилающего их гранита. В них очень редко встречаются мелкие окатанные песчинки гранитпорфира, трахитоидной флуидной породы и сланцеватого тонкозернистого кварцита. Цемент — глинистый, поровый.

Алевриты тонкозернистые, зеленовато-серого цвета с раковистым изломом. Микроскопически наблюдается алевропелитовая структура с обломочками зерен кварца, плагиоклаза, микроклина и редко встречающимися обломочками пород. Алевриты, залегающие в верхней части разреза

нижней перми, охарактеризованы довольно однообразным составом фауны. В 1957 г. отсюда собраны и определены: *Dielasma cf. truncatum* Waag., *Rhynchopora cf. variabilis* Buck., *Athyris (Actinoconchus) planosulcata* Phill., *Spirifer (Odontospirifer) krasnotschikoensis* Masl., *Chonetes (Chonetes) variolata* Orb., *Chonetipustula neoplicatilis* Step. Кроме того отсюда Д. Ф. Масленниковым указываются следующие нижнепермские виды: *Productus (Pustula) krasnensis* Tschern., *Pr. (Plicatifera) minor* Schellw., *Pr. (Pustula) veruoyanicus* Frcks var. *cisbaicalica* Masl. Прослой аркозовых песчаников среди алевритов аналогичны аркозовым песчаникам нижней части разреза.

Общая мощность нижней перми 100 м.

Верхняя пермь. Верхнепермские отложения на исследованной площади представлены алевритами, в которых по литологическому составу выделяются два горизонта: нижний с прекрасно выраженной скорлуповатой отдельностью, очень плохо отсортированным обломочным материалом (встречаются обломки гранитов и аплитов до 10 см в диаметре), частыми прослоями грязно-желтых песчаников до 10—15 см и обильным содержанием фауны; верхний — представленный алевритами с невыраженной отдельностью, довольно тонким материалом, почти не содержащим фауны, с редкими прослоями синевато-серых песчаников и конгломератов.

Алевриты нижнего горизонта имеют зеленовато-серый цвет, скорлуповатую отдельность и отчетливо неотсортированный материал. Под микроскопом они обнаруживают псаммо-алевропелитовую структуру, глинистый цемент с чешуйками серицита, хлорита и зернышками карбоната. Очень часто окатанные песчаные и алевритовые частички состоят из плагиоклаза, кварца, микроклина, обломков сланцеватого кварцита. В незначительном количестве присутствуют биотит, сильно измененный, хлорит (по

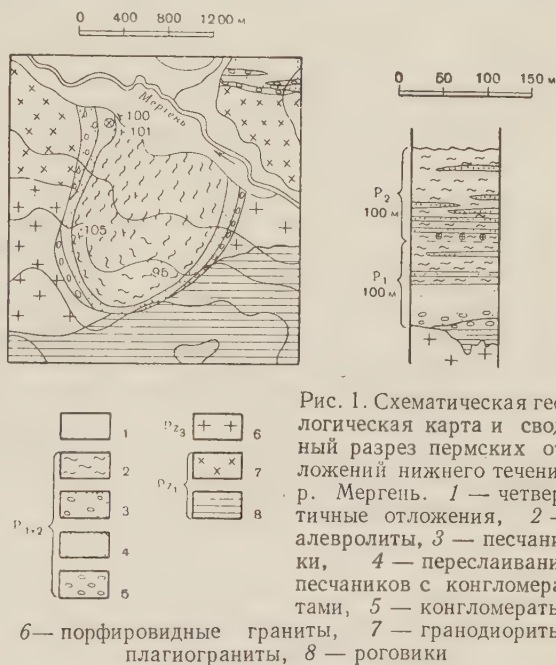


Рис. 1. Схематическая геологическая карта и сводный разрез пермских отложений нижнего течения р. Мергень. 1 — четвертичные отложения, 2 — алевриты, 3 — песчаники, 4 — переслаивание песчаников с конгломератами, 5 — конгломераты, 6 — порфировидные граниты, 7 — гранодиориты, 8 — роговики

биотиту), циркон, апатит, рутил, карбонат, сфен, рудный минерал. В этом горизонте встречен следующий видовой состав фауны: *Dielasma borealis* Frcks, *Rhynchopora labjaensis* Tolm., *Athyris* (*Cleiothyridina*) cf. *pectinifera* Sow., *Martiniopsis darviniformis* Einor, *Spirifer* (*Blasispirifer*) *mongugayensis* Masl., *S.* (*Licharewia*) cf. *grewingki* Netsch., *S.* (*Licharewia*) cf. *stuckenbergi* Netsch., *S.* (*Cyrtospirifer*?) *kharaulkhensis* Frcks, *S.* (*Pterospirifer*) *alatum* Schloth., *Derbya* cf. *regularis* Waag., *Streptorhynchus crenistria* Phill. var. *spaticostata* Masl., *Productus* (*Pustula*) *baicalensis* Masl. Кроме того в верхнепермских отложениях Западного Забайкалья широко распространены *Spirifer* (*Neospirifer*) *profasciger* Masl., хотя первые его представители уже известны в нижней перми Забайкалья.

Песчаники, образующие прослой среди описанных алевролитов, представляют собой мелкозернистые породы грязно-желтого цвета, «рябые» на вид от присутствия темных пятен разложенного биотита и хлорита на светлом фоне породы. Микроскопически установлена псаммитовая структура с поровым или порово-пленочным глинистым цементом. В составе обломков присутствуют минералы: кварц, плагиоклаз, микроклин, биотит, сфен, циркон, эпидот, рудный минерал, рутил и породы: алевролиты с серицитовым цементом, довольно свежие кислые эффузивы, трахитоидные эффузивные породы и тонкозернистые кварциты.

Для алевролитов верхнего горизонта характерны зеленовато-серый цвет, тонкозернистый, хорошо отсортированный материал, отсутствие фауны. Прослой песчаников и конгломератов встречаются в меньшем количестве, и они несколько иного облика. Это очень плотно сцементированные породы синевато-серого цвета. Микроскопически установлен карбонатный цемент, иногда пойкилокластическая структура. В гальке конгломератов присутствуют кислые эффузивы, трахитоидные эффузивные породы, граниты и алевролиты среднепалеозойского комплекса.

Мощность верхнепермских отложений 100 м.

Пермские отложения в районе д. Гутай до сих пор изучены слабо. Н. С. Донским <sup>(1)</sup> они были отнесены к нижнему карбону. Д. Ф. Масленников в 1952 г. на основании монографического изучения фауны эти отложения отнес к нижней перми. В 1957 г. Л. А. Козубовой при маршрутных исследованиях проведены дополнительные сборы фауны, определение которых позволило выделить и в этом районе верхнюю пермь. Однако в этом районе необходимо провести детальные исследования, чтобы наиболее полно обосновать весь разрез пермских отложений. Нижнепермские отложения, развитые в окрестностях д. Гутай, по Д. Ф. Масленникову, содержат следующую фауну: *Chonetes variolata* Orb. var. *crispata* Masl., *Productus* (*Pustula*) *juresanensis* Tschern., Pr. (*Plicatifera*) *minor* Schellw., Pr. (*Pustula*) *verchjanicus* Frcks var. *cisbaicalicus* Masl. Верхнепермские отложения, выделенные нами в 1957 г., характеризуются следующим составом фауны: *Dielasma* cf. *borealis* Frcks, *Athyris* (*Cleiothyridina*) *pectinifera* Sow., *Ath.* (*Cleiothyridina*) cf. *subexpansa* Waag., *Spirifer* (*Blasispirifer*) cf. *mongugayensis* Masl., *Pseudobakewellia antiquaeformis* Noin., *Bakewellia* cf. *bicarinata* Kim, *Sanguinolites* cf. *lunulatus* Keys.

В Западном Забайкалье, по-видимому, отсутствуют отложения, которые характеризуют нижнюю часть нижней перми. Здесь присутствует комплекс фауны, характерный для верхней части нижней перми северо-востока СССР.

Верхнепермский возраст этих отложений не вызывает сомнения.

Этот комплекс фауны, помимо местных видов, является характерным для верхней перми бассейна р. Колымы, Верхоянского хребта, Таймыра. Ряд видов известен из казанских отложений Русской платформы и верхней перми Гренландии. Некоторые из этих бореальных видов известны в перми Монгольской Народной Республики <sup>(3)</sup>.

В связи с географическим положением пермской фауны Западного Забайкалья несомненный интерес представляет происхождение ее. По мнению



Н. А. Маринова (<sup>3</sup>), трансгрессия пермского моря, по-видимому, происходила из Индо-Тихоокеанской провинции, откуда оно проникло в Забайкалье, Джунгарию и далее на Урал. Однако этот основной вывод Н. А. Маринова о наступлении моря в Забайкалье с юга не соответствует действительности. Состав забайкальской фауны, как было показано выше, тесно связан с пермской фауной северо-востока СССР, и комплекс ее принадлежит к северо-восточной зоогеографической области, которую А. Д. Миклухо-Маклай (<sup>1</sup>) называл Колымской зоогеографической провинцией. На близость фауны Верхоянья с забайкальской фауной указывал и М. В. Куликов (<sup>2</sup>). По всей вероятности, миграция фауны в Забайкалье в пермское время шла с севера из Монголо-Охотской геосинклинали, где она развивалась, и привела в новых условиях к образованию ряда местных видов, очень близких к видам северо-восточной перми.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
3 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. С. Донской, Геол. вест., 6, № 4—6 (1929). <sup>2</sup> М. В. Куликов, Информ. сборн., ВСЕГЕИ, № 4 (1956). <sup>3</sup> Н. А. Маринов, Стратиграфия Монгольской Народной Республики, Изд. АН СССР, 1957. <sup>4</sup> А. Д. Миклухо-Маклай, Уч. зап. ЛГУ, № 189, геолог. сер., в. 6 (1955). <sup>5</sup> П. И. Налетов, Е. П. Бессолины, Тр. Вост.-Сиб. геол. упр., в. 31 (1947).



В. И. СОЛУН

## МОРСКИЕ ПАЛЕОГЕНОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ТУРКМЕНИИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 5 IV 1958)

Палеогеновые отложения юго-восточной Туркмении изучались в разное время с различной степенью детальности П. М. Васильевским<sup>(4, 5)</sup>, В. Н. Огневым<sup>(10)</sup>, О. С. Вяловым<sup>(6-8)</sup>. Раковины моллюсков и растительные остатки палеогеновых отложений изучались Н. Д. Василевской<sup>(23)</sup>, И. А. Коробковым<sup>(9)</sup>, Р. Я. Арбузаровой<sup>(1)</sup>.

Начиная с 1956 г., Средне-Азиатской экспедицией ВСЕГЕИ и Туркменским Геолуправлением проводится, под руководством автора, комплексное изучение палеогеновых осадков этого района. К настоящему времени появилась возможность выработать более детальную, в сравнении с предложенной О. С. Вяловым, схему расчленения палеогена (см. табл. 1), краткая характеристика которой приводится ниже.

### Бухарский ярус

Отложения бухарского яруса расчленяются на три части.

Нижняя часть наиболее мощная, складывается известняками, песчаниками и глинами. К верхам разреза количество карбонатного материала возрастает. В большом количестве встречаются раковины морских моллюсков: *Corbis davidsoni* Desh., *Nemocardium edwardsi* Desh., *Cardium trifidum* Desh., *Cardita ferganica* Mironova, *Cardita pectuncularis* Lam., *Panope remenensis* Desh., *Pitar avia* Decsh., *Cucullaea crassatina* Lam., *Turritella hybrida* Desh., *Turritella kamyschinensis* Netsch, *Pleurotomaria tadjicistanica* Mironova, *Ampullaria semipatula* Desh., *Athleta depressa* Lam., *Athleta elevata* Sow., *Cominella desori* Desh., *Ostrea* sp. (определения Б. Г. Пирятинского). Мощность 50—126 м.

Средняя часть — хемогенные породы: гипсы, известняки. Мощность 12—27 м.

Верхняя часть — зеленовато-серые песчаники с большим количеством раковин: *Nemocardium edwardsi* Desh., *Cardita multicostata* Lam., *Cardita pectuncularis* Lam., *Cyprina morrisi* Sow., *Cyprina scutellaria* Lam., *Dosiniopsis ucrainicus* Mironova, *Ostrea bellovacina* Lam., *Gryphaea antiqua* Schwetz., *Thracia prestwichi* Desh., *Pholadidea manischiensis* Mironova, *Panope remenensis* Desh., *Pleurotomaria tadjicistanica* Mironova, *Turritella cf. mariae* Br. et Corn. Мощность 10—45 м.

### Сузакский ярус

По правобережью р. Теджен сузакский ярус складывается голубовато-зеленовато-серыми глинами, содержащими раковины *Ostrea camelus* Burachka-Кашан, мощность яруса увеличивается до 200—250 м. Нижняя часть его представлена здесь темно-серыми и коричневатого-серыми глинами с мощным прослоем плотных песчаников в средней части. О. С. Вяловым эти песчаники относились к бухарскому ярусу, а глины — к переходной толще

г бухарского яруса к сузакскому. В большом количестве встречаются раковины мелких двустворок и брюхоногих Истым-Таусского типа <sup>(11)</sup> и, по определению А. П. Ильиной, *Nummulites murchisoni* Brunn, *Siscocyclina archiaci* d'Orb. Верхнюю часть яруса слагают зеленовато- и голубовато-серые глины.

### Алайский ярус

Нижняя часть алайского яруса, на основании находок раковин *Ostrea turkestanensis* Rom. и микрофауны «нижнеферганского» типа, проводится значительно ниже по разрезу, в сравнении с тем, как то предполагалось ранее. Алайский ярус делится нами на три свиты: Подшорсафетскую, Шорсафетскую и Надшорсафетскую.

Подшорсафетская свита выражена зеленовато-серыми глинами, нередко известковистыми, с тонкими прослоями плотных светлых есчаников; мергелями и зеленоватыми песчаниками. Встречены остатки раковин — *Ostrea turkestanensis* Rom, *Ostrea* ex gr. *multicostata* Desh., *Urritella soluni* Liver., *Arca* sp., *Pitar* sp. (определения Л. П. Кахановой) и микрофауна «нижнеферганского» типа. Мощность 45—95 м.

Шорсафетская свита. В свое время О. С. Вяловым выделялся шорсафетский горизонт. Значительная изменчивость пород, составляющих этот горизонт, порядок мощности и отсутствие характерной руководящей фауны делают более целесообразным рассматривать его как равноценный член разреза и перевести в ранг свиты. Низы шорсафетской свиты слагаются рупнозернистыми, со струями гравелита, песчаниками. Выше залегает пачка зеленовато-серых мергелей и глин с прослоями, весьма характерных светлых детритусовых известняков; в кровле — пласт окремнелого известняка. Севернее кол. Чокмаклы-чонга и восточнее кол. Чайпатри разрез свиты значительно сокращается в мощности; роль песчанистого материала в разрезе возрастает. Встречена фауна: *Ostrea turkestanensis* Rom., *Ampul-gia* (?) *ivanowi* Rom., *Cordiopsis incrassata* Sow., *Pitar nitida* Desh., *Tellina* cf. *donacialis* Rom. и др. (определения Н. В. Толстиковой). Мощность 7—17 м.

Надшорсафетская свита начинается пачкой глин и песчаников, в низах зеленовато-серых, выше красновато-коричневых. Последние перекрываются светлыми и зеленовато-серыми песчаниками и мергелями с многочисленными остатками *Lucina consobrina* Desh\*, *Tellina tenuistriata* Desh\*, *T. korobkovi* Jahr., *T. patellaris* Desh\*, *Corbula gallicula* Desh, *Nucula* cf. *kasachstanica* Ruch., *Panope intermedia* Sow.\* и др. (определения Н. В. Толстиковой). Красновато-коричневые глины восточнее пос. Кушка постепенно замещаются зеленовато-серыми глинами.

Описанные породы на междуречье рр. Кушка и Кашан перекрываются известками, туфами, туфопесчаниками (50—65 м), относящимися к кушкинской эффузивной пачке. Мощность свиты (без кушкинской пачки) 40—90 м.

### Туркестанский ярус

Все туркестанские отложения были объединены О. С. Вяловым в бадхызскую свиту, внутри которой, по наличию флоры на оз. Ер-ойлан-дуз у пос. Кушка, выделялся ойлан-дузский горизонт. По нашим данным, судя по разрезу в районе кол. Акар-чешма, в Кушке и на оз. Ер-ойлан-дуз выходят на поверхность различные части туркестанского яруса. При этом на оз. Ер-ойлан-дуз обнаружены лишь наиболее высокие горизонты его. Мы оставляем название бадхызская свита за нижней, обнажающейся у Кушки частью разреза туркестанского яруса, тем более, что фаунистическая характеристика свиты дана О. С. Вяловым на кушкинском материале. Для верхней части разреза яруса мы принимаем название п а м а к с а р с к а я

\* В единичных экземплярах встречаются и в бадхызской свите.

с в и т а. От термина — ойландузский горизонт, поскольку в него объединялись различные части разреза, следует отказаться.

Б а д х а з с к а я с в и т а устанавливается по присутствию богатого комплекса фауны верхнего эоцена, весьма сходной с верхнеэоценовой фауной Ахалциха, Украины и Поволжья. Этот комплекс впервые был систематически изучен И. А. Коробковым <sup>(9)</sup>. В дополнение к видам, описанным им Н. В. Толстиковой и А. В. Дмитриевым отсюда определены *Pitar laevigata* Lam., *Pitar cf. suberycinoides* Desh., *Crassatella vapincana* Bous, *Crassatella koeneni* Vinc. var. *ucrainica* Slodk., *Tellina rostralis* Lam., *Tellina pseudorostalis* d'Orb, *Tellina rostralina* Desh., *Tellina vincenti* Glib., *Gary dutemplei* Desh., *Nemocardium parile* Desh., *Cardium aff. porulosum* Sol., *Corbula conglobata* Koen., *Corbula ficus* Brand., *Pecten corneum* Koch, *Solen. rimosus* Bell., *Panope intermedia* Sow, *Pirula hexilis* Sol., *Cupraea inflata* Lam., *Natica calati* Desh., *Caliptraea aperta* Sol., *Terebellum fusiforme* Lam. и др., а также по определению А. П. Ильиной, — *Nummulites prestwichianus* Jones, *Dicocyclina fortisii* d'Arch. В разрезах пос. Кушка и кол. Аккар-Чешма встречены остатки флоры, и в том числе пыльца и споры верхнего эоцена <sup>(1-3)</sup>. Весьма интересным является то, что мы не находим в бадхызской свите характерных для туркестанского яруса устриц группы *Gryphaea esterhazyi* Ра.

В пределах междуречья рр. Кушка — Кашан свита слагается зеленоватосерыми и серыми песчаниками, туфопесчаниками, глинами и мергелями. Мощность ее изменяется от 80 м у Кушки до 30—50 м в бассейне р. Кашан.

По правобережью р. Теджен бадхазская свита имеет более сложное строение. Она начинается чокмаклинской эффузивной

Т а б л и ц а 1

Схема расчленения палеогеновых отложений

Отдел, подотдел	Ярус	Свита, часть яруса	Эффузивная пачка
Верхний эоцен	Туркестанский	Намаксарская свита	Ойлан-дузская
		Бадхызская свита	Акар-чешминская
			Чокмаклинская
Средний эоцен	Алайский	Надшорсафетская свита	Кушкинская
		Шорсафетская свита	
		Подшорсафетская свита	
Нижний эоцен	Сузакский		
Палеоцен	Бухарский	Верхняя часть	
		Средняя часть	
		Нижняя часть	



пачкой, лежащей со следами размыва на различные горизонты алайского яруса; эта пачка образована андезитами, базальтами, туфами и туфопесчаниками, среди которых присутствуют глыбы мергелей, содержащие остатки «бадхызской» фауны: *Cordiopsis incrassata* Sow., *Pectunculus turanicus* Luk., *Crassatella deshayesiana* Nyst., *Turritella imbricata* Lam., *Pygula pexilis* Sol., *Corbula ficus* Brand, *Chlamys corneum* Sow. и др. (определения Г. Н. Лодина).

Выше залегает 60-метровая толща глин, песчаников и туфопесчаников, перекрываемая андезитами, туфами, туфопесчаниками акарачешминский эффузивной пачки. Общая мощность бадхызской свиты правобережья р. Теджен 80—140 м.

Намаксарская свита характеризуется присутствием большого количества устриц — *Gryphaea esterhazyi* Pav., *Ostrea monachi* Vial, *Ostrea* sp. (несколько видов, в том числе из группы *Ostrea turkestanensis* Rom.), а также двухкилевых *Turritellidae* и (по определению Н. В. Толстиковой) — *Crassatella deshayesianna* Nyst., *C. sulcata* Sol., *C. trigonata* Lam, *Maestra contortula* Desh, *Cardita* sp. (другого типа, нежели в бадхызской свите) и др. Встречаются также остатки листьев, пыльца и споры верхнего эоцена и находящийся сюда из бадхызской свиты *Nummulites prestwichianus* Jones.

На востоке, в междуречье рр. Кушка — Кашан, в составе свиты мы встречаем преимущественно светлые и светло-серые песчаники с редкими прослоями известняково-ракушников.

В районе правобережья р. Теджен и на оз. Ер-ойлан-дуз намаксарская свита слагается зеленовато-серыми и серыми глинами и песчаниками, причем количество последних в верхней половине свиты возрастает. В кровле свиты, на оз. Ер-ойлан-дуз, залегает сложенная андезитами, туфами и туфопесчаниками (до 70 м) ойлан-дузская эффузивная пачка.

Видимая мощность намаксарской свиты (без учета мощности ойлан-дузской эффузивной пачки) колеблется в пределах 40—140 м. Более высокие горизонты палеогена, в пунктах выхода его на поверхность, отсутствуют, будучи срезаны красноцветными континентальными отложениями.

Из изложенного выше видно, что в результате проведенных работ получены следующие новые данные: 1) выработана детальная схема расчленения палеогена; 2) уточнен характер изменения разреза по площади; 3) значительно исправлена и уточнена возрастная трактовка отдельных частей разрезов; 4) в породах бухарского яруса обнаружены и определены многочисленные виды моллюсков каратагского комплекса; 5) впервые для Средней Азии обнаружены нуммулиты в сузакских осадках, что в совокупности с макрофауной позволяет умеренно датировать их нижним эоценом; 6) восстановлено представление В. Н. Огнева о разновозрастности кушкинской и чокмаклинской эффузивных пачек; 7) обнаружен перерыв, со следами размыва, между алайским и туркестанским ярусами.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
5 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Я. Арбузьева. Бот. журн., № 9, 1339 (1956). <sup>2</sup> Н. Д. Василевская, ДАН, 68, № 4, 753 (1957). <sup>3</sup> Н. Д. Василевская, Сборн. памяти А. Н. Криштафовича, Изд. АН СССР, 1957, стр. 103. <sup>4</sup> П. М. Василевский, Изв. Главн. геол.-разв. упр., 49, № 3, 273 (1930). <sup>5</sup> П. М. Василевский, В. И. Лодочников, там же, 49, № 3, 297 (1930). <sup>6</sup> О. С. Вялов, ДАН, 52, № 7, 611 (1946). <sup>7</sup> О. С. Вялов, Изв. Туркм. фил. АН СССР, № 2, 20 (1946). <sup>8</sup> О. С. Вялов, ДАН, 56, № 4, 397 (1947). <sup>9</sup> И. А. Коробков, Уч. зап. ЛГУ, № 102, 28 (1950). <sup>10</sup> В. Н. Огнев, Тр. Всесоюзн. геол.-разв. объедин., в. 266 (1932). <sup>11</sup> В. Н. Осипова, Е. В. Ливеровская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12, 2 (1956).



Х. С. МАМЕДОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛЮДОПОДОБНЫХ  
Са-ГИДРОСИЛИКАТОВ: ОКЕНИТА, НЕКОИТА, ТРУСКОТТИТА,  
ГИРОЛИТА. НОВЫЙ КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫЙ РАДИКАЛ  $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$

Хорошо известно, что из пироксеновых кремнекислородных цепочек  $[\text{SiO}_3]_\infty$  в результате их сдвоения (плоскостью симметрии) получают амфиболовые ленты  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ , составленные из 6-членных звеньев и способные в свою очередь, полимеризоваться в двумерные сетки  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$  с исключительно 6-членными петлями, которые характерны для обширнейшего класса псевдогексагональных слоистых минералов: слюд, глин, хлоритов.

Открытые нами в волластоните <sup>(1)</sup> пироксеноидные цепочки  $[\text{SiO}_3]_\infty$  с другой геометрией (три Si-тетраэдра в звене против двух в пироксенах) в результате сдвоения дают ленты с отличной формулой  $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$  и с 8-членными звеньями (ксонотлитовые ленты <sup>(2)</sup>), которые полимеризуются в сетки  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$  с резко измененной геометрией.

Сетки из одних 8-членных колец невозможны по элементарным теоремам микрокристаллографии <sup>(3)</sup>. В простейшей сетке из ксонотлитовых лент, чередуются 8- и 4-членные кольца с общей тетрагональной симметрией. Петли делают сетку чрезмерно ажурной и потому сжимаются, но с сохранением тетрагональной симметрии целого. Такова сетка  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$  в апофиллите; в результате ее конденсации вдоль нормали к сетке мы приходим к псевдотетрагональным каркасам  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]_\infty$ , характерным для полевошпатовых минералов <sup>(3)</sup>.

При описанной деформации идеального тетрагонального образования теряется параллельность сконденсировавшихся волластонитовых и ксонотлитовых цепочек, тогда как для ряда чешуйчатых Са-гидросиликатов характерно распадение их при высоких температурах на нити волластонита параллельные оси *b* сетки, размер которой в точности равен *b* у волластонита, и была предложена <sup>(4)</sup> измененная схема конденсации ксонотлитовых лент, последние просто укладываются параллельно друг другу, слиянием боковых атомов О. Как видно из рис. 1а, в такой сетке петли трех сортов: 8-, 6- и 4-членные, что идет вразрез с обычно экономическими мотивами; также противостоит слишком выделяющаяся роль зеркальных плоскостей, которые, вообще говоря, нехарактерны для кристаллохимических мотивов. Главное, однако, в полном несоответствии рассчитываемых из подобной сетки параметров с установленными для природных и синтетических Са-образований.

Все недоразумения устраниаются, если учесть, что основной чертой строения волластонита, ксонотлита и родственных Са-минералов являются бесконечные колонки из Са-октаэдров, вытянувшихся так, что О — О ребро одного из них имеет непосредственное продолжение в ребре следующего (рис. 1б). Длина этого ребра значительно больше ребра Si-тетраэдра, но меньше удвоенной высоты последнего. За счет наклона тетраэдров (рис. 1б) ребром Са-октаэдра все же сцепляется пара Si-тетраэдров, тогда как следующему Са-октаэдру соответствует ребро одного Si-тетраэдра плюс «экономия», созданная предыдущей парой Si-тетраэдров за счет наклона

как ребра [обоих Са-октаэдров одинаковы, то одинаковы и два отличных шага сопряженной с ними цепочки из Si-тетраэдров, что и позволяет считать соседние ксонотлитовые ленты так, как это показано на рис. 16. Сопрягающим элементом симметрии является наиболее естественная в микрористаллографии плоскость скольжения. В сетке чередуются 5-членные с двойным числом 5-членных, с которыми кристаллохимия имеет дело в структурах мелилита — геленита, а также в эпидоте — цоизите.

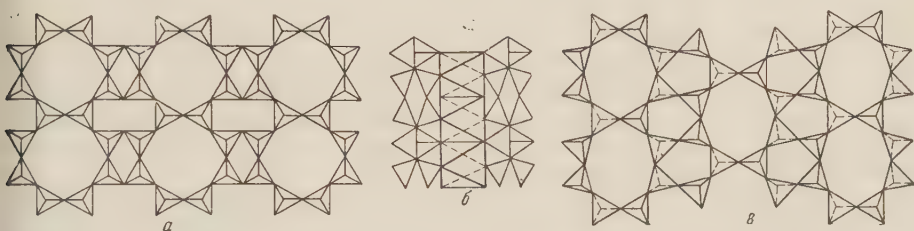


Рис. 1. Кремнекислородные радикалы с волластонит-ксонотлитовой основой. *a* — ромбическая сетка с симметрией *pmm*; *b* — сопряжение волластонитовой цепочки с колонкой из Са-октаэдров; *c* — ромбическая сетка с симметрией *pmm*

Если принять в Si-тетраэдрах среднее расстояние  $O-O \approx 2,5 \text{ \AA}$ , то такой сетке  $a = 18,30 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,20 \text{ \AA}$  для ортогональной (центрированной) ячейки и  $a = 9,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,20 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 111,5^\circ$  для (примитивной) косоугольной. На примитивную ячейку приходится одно ксонотлитовое кольцо, т. е.

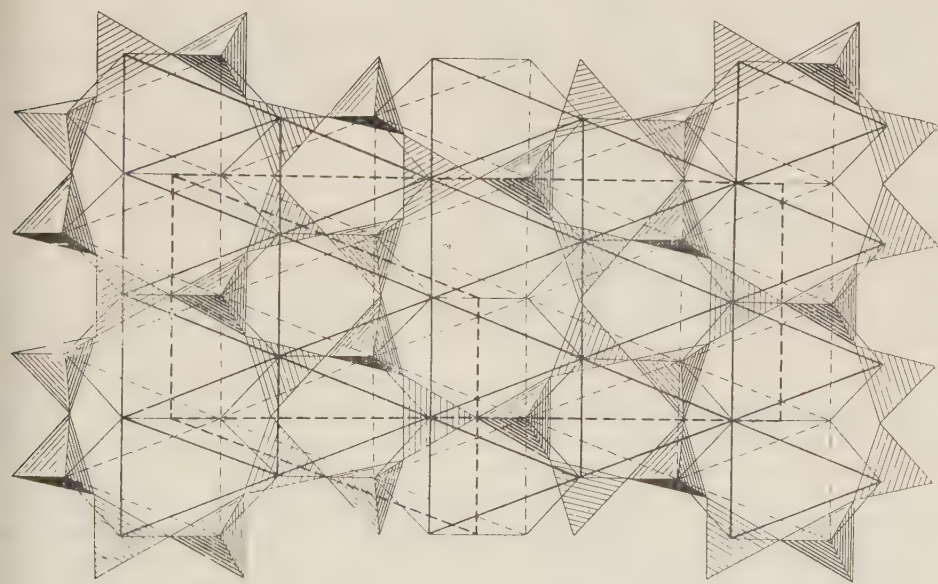


Рис. 2. Кристаллическая структура окенита: кремнекислородная сетка  $[Si_6O_{15}]_\infty$  поверх плотноупакованного слоя из Са-октаэдров

атомов Si, и, следовательно, формулу сетчатого кремнекислородного радикала  $[Si_2O_5]_\infty$  можно уточнить в соответствующих Са-минералах до  $[Si_6O_{15}]_\infty$ . Комбинируя рентгеновский и электронографический методы, Гард и Хейлор<sup>(5)</sup> получили для возглавляющего группу чешуйчатых Са-гидросиликатов — окенита:  $a = 18,30 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,33 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105^\circ$  для (шестиугольной) центрированной ячейки, и  $a = 9,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,33 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103,9^\circ$ ,  $\gamma = 111,5^\circ$  для примитивной.

Примитивная ячейка содержит 9 «молекул» = формульных единиц  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Волокна ориентированы вдоль оси  $b = 7,20 \text{ \AA}$ . Электронномикроскопическое исследование отчетливо выявило совершенную спайность по (001). При нагревании до  $800^\circ$  окенит с потерей  $\text{H}_2\text{O}$  распадается на волластонит, нити которого ориентируются параллельно оси  $b$  окенита (равной  $b$  в волластоните) и неориентированный кристобалит:



Образование ориентированного волластонита при дегидратации является, по-видимому, хорошим признаком того, что распадающийся сложный

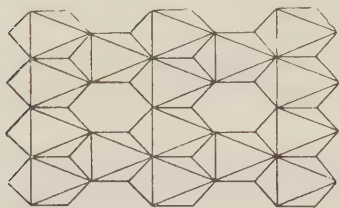


Рис. 3. Шпинелевый мотив из вытянутых октаэдров

радикал представляет собою конденсат волластонитовой цепочки, чему наиболее ярким примером до сих пор был ксонотлит<sup>(6)</sup>.

Как то согласно следует из структуры волластонита и ксонотлита<sup>(1,2)</sup>, толщина пакета: Ca-октаэдры + Si-тетраэдры в одном слое, смотрящие в противоположные стороны, в отличие от слюд и глин, в которых отдельные сетки всегда поляризованы. Толщина пакета составляет  $7,07 \text{ \AA}$ . Поскольку в окените  $c = 21,33 \approx 3 \cdot 7,07 \text{ \AA}$ , то его ячейка трех-

этажная с тремя ксонотлитовыми пакетами, причем содержание ячейки выражается  $3[\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ .

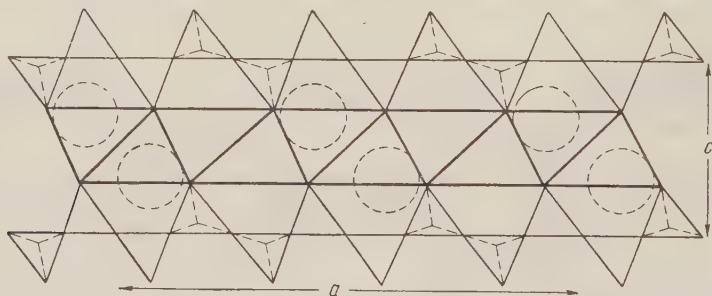


Рис. 4. Молекулы цеолитной  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре окенита

На одно кольцо в структуре ксонотлита<sup>(2)</sup> приходится в катионном слое шесть Ca-полиэдров. После конденсации их остается на одно кольцо четыре. Однако соответственно различию параметров  $16,5 \text{ \AA}$  в ксонотлите и  $18,30 \text{ \AA}$  в окените Ca-октаэдры в последнем сильно вытянуты (рис. 2).

Если все четыре октаэдра, соответствующие одному ксонотлитовому кольцу, заселены Ca, то соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  получается равным 4 : 3, как в гирилите<sup>(7)</sup>, также табл. 1). Соотношение  $1 : 2 = 3 : 6$ , характерное для окенита<sup>(5)</sup>, табл. 1), получается, если в плоской укладке октаэдров заселено  $3/4$  их числа. Соответствующий наиболее простой мотив «шпинелевый»<sup>(8)</sup> с также центрированной прямоугольной ячейкой (рис. 3).

Плотно упакованному слою из октаэдров, на элементарную ячейку которого приходится 4 октаэдра, соответствует 8 атомов O или их заместители. Из формулы окенита с 6 атомами Si следует, что только 6 из 8 вершин октаэдров входят в Si-тетраэдры, в остающихся двух вершинах должны быть  $2\text{H}_2\text{O}$ . 6 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в окените распадаются на две группы — две  $\text{H}_2\text{O}$  «конституционные» и четыре  $\text{H}_2\text{O}$ , вероятно, цеолитных<sup>(9)</sup>. Из геометрического анализа следует, что последние могут замещать только те места, которые (пунктирными кружками) указаны на рис. 4.



Минералы	Гиролит	Трускоттит	Окенит	Некоит
Симметрия и параметры элементарной ячейки	Псевдогексагональный, $a = 9,72 \text{ \AA}$ , $c = 6 \times 22,13 \text{ \AA}$	Псевдогексагональный, $a = 9,72 \text{ \AA}$ , $c = 18,71 \text{ \AA}$	Триклинный, $a = 9,84 \text{ \AA}$ , $b = 7,20 \text{ \AA}$ , $c = 21,33$ , $\alpha = 90^\circ 0$ , $\beta = 103,9^\circ$ , $\gamma = 111,5^\circ$	Триклинный, $a = 9,86 \text{ \AA}$ , $b = 7,32 \text{ \AA}$ , $c = 7,60 \text{ \AA}$ , $\alpha = 103^\circ 54'$ , $\beta = 86^\circ 12'$ , $\gamma = 111^\circ 48'$
Число формульных единиц в элементарной ячейке и состав их Объем, приходящийся на 1 атом O(Vo)	24 $[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 22,7 $\text{\AA}^3$	4 $[\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 22,2 $\text{\AA}^3$	3 $[\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 22,2 $\text{\AA}^3$	$\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 23,5 $\text{\AA}^3$
Число атомов Si в элементарной ячейке	144	24	18	6
Число пакетов в структуре	18	3	3	1
Число Si в одном пакете	8	8	6	6
Спайность	(0001)	(0001)	(001)	(001)

Окончательный кристаллохимический вид формулы окенита, будет  $3 [\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ .

Разделению воды на конституционную и цеолитную соответствует и термодиаграмма с двумя резко выраженными эндотермическими максимумами.

Той же формулой, но без «внешней» тройки характеризуется некоит<sup>(5)</sup>, который в соответствии с параметром  $c = 7,60 \text{ \AA}$  приходится считать составленным из одиночных одинаково ориентированных пакетов. Наоборот, большое число пакетов в гиролите<sup>(6)</sup> позволяет ему стать (как то характерно для многих одноосных биотитов) псевдогексагональным.

Слои из Са-октаэдров в гиролите (снова как в одноосных биотитах) сплошные, что приводит к формуле  $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с конституционной водой в форме гидроксила. Лишен цеолитной воды трускоттит<sup>(10)</sup>  $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и это сокращает его параметр  $c$  по сравнению с окенитом. Оба последних минерала становятся псевдогексагональными, и число «молекул» в пакете возрастает на 33%, как то подробно указано в табл. 1. Замечательно, что изменения в основных размерах структур, связанные с удалением цеолитной воды, содной стороны, и гексагонализацией, с другой, мало отражаются на характерной для Са-гидросиликатов величине  $V_0$ —объема, приходящегося на один О, он остается всегда в пределах 22,2—23,5 $\text{\AA}$  (табл. 1).

Институт химии Академии наук АзербССР Поступило 29 IV 1958  
Институт кристаллографии Академии наук СССР

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 104, № 4 (1955). <sup>2</sup> Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 107, № 3 (1956). <sup>3</sup> Н. В. Белов, Кристаллография, 2, № 3, 366 (1957). <sup>4</sup> F. Liebau, Zs. phys. Chem., 206, 73 (1957). <sup>5</sup> J. A. Gard, H. F. W. Taylor, Mineral. Mag., 31, 5 (1956). <sup>6</sup> L. S. Dent, H. F. W. Taylor, Acta Crystal., 9, 1002 (1956). <sup>7</sup> A. L. Maskay, H. F. W. Taylor, Miner. Mag., 30, 80 (1953). <sup>8</sup> Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, 1947. <sup>9</sup> Дж. Д. Бернал, Усп. хим., 25, № 5 (1956). <sup>10</sup> A. L. Maskay, H. F. W. Taylor, Miner. Mag., 30, 450 (1954).



Н. Н. ШИШКИН

# ДЖУЛУКУЛИТ — НОВЫЙ КОБАЛЬТОВЫЙ МИНЕРАЛ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 7 IV 1958)

При изучении коллекции Джулукульского кобальтового рудопоявления, любезно предоставленной нам А. И. Игошиным, нами обнаружен новый кобальтовый минерал, названный джулукулитом.

Рудопоявление расположено в юго-западной части Тувинской АССР в 10 км к северо-востоку от озера Джулу-Куль. Вмещающие руденные породы представлены измененными порфиритами кембрийского периода. Оруденение приурочено к зонам гидротермально измененных пород (осветленных, карбонатизированных) вдоль коротких трещин северо-западного и северо-восточного простирания.

Таблица 1

Химический состав джулукулита\*

Компоненты	Вес. %	Пересчет на 100% после вычитания SiO <sub>2</sub>	Атомн. колич.	Отношения атомн. количеств
CO	26,00	26,09	0,443	1,00
Ni	7,72	7,75	0,132	
Fe	0,55	0,55	0,010	
Cu	1,05	1,05	0,017	
As	45,52	45,68	0,610	1,01
S	18,81	18,88	0,589	0,98
SiO <sub>2</sub>	0,40			
Сумма . . . .	100,05	100,00		

Удельный вес 6,36 при 20° (средн. из 2 пикнометрических определений)

Формула минерала (Co, Ni) AsS

Неполным химическим анализом другого образца джулукулита установлено \*\*: CO 18,20%, Ni 13,80% и Fe 1,20%

\* Аналитик Н. М. Михайлова.

\*\* Аналитик К. С. Юрина.

пирита. В отдельных кристаллах и скоплениях кристаллов минерала иногда наблюдается очень слабая анизотропия (окраска минерала изменяется от светло-желтой до серой). В кристаллах отчетливо проявляется зональность — зоны серовато-белые чередуются с белыми с кремовым оттенком. При травлении HNO<sub>3</sub> (1 : 1) серовато-белые зоны протравливаются быстрее и чернеют.

Химический анализ минерала приведен в табл. 1.

Спектральным анализом в обоих образцах минерала установлены незначительные примеси сурьмы, серебра, висмута, алюминия, магния и кальция, следы свинца, цинка и марганца. Присутствие алюминия, магния, кальция и марганца объясняется примесью жильных минералов и обломков ещеящих пород.

Таблица 2

Данные рентгенометрического анализа джулукулита \*

Условия съемки: Fe-излучение (Мп-фильтр);  $D = 57,3$  мм;  $d = 0,5$  мм; 35 кв; 12 ма;  $6 \frac{1}{2}$  час.

Джулукулит Обр. К-12-3			Джулукулит обр. 2052			Герсдорфит (1)			Кобальтин (2)		
№ линии	$\frac{d}{n}, \text{\AA}$	$I$	№ линии	$\frac{d}{n}, \text{\AA}$	$I$	№ линии	$\frac{d}{n}, \text{\AA}$	$I$	№ линии	$\frac{d}{n}, \text{\AA}$	$I$
									1	3,249	2
									2	3,090	3
						1	2,847	6			
1	2,776	9	1	2,789	7						
2	2,492	9	2	2,539	10	2	2,557	8	3	2,495	10
3	2,271	9	3	2,284	9	3	2,332	6	4	2,278	10
									5	2,178	2
4	1,972	4	4	1,994	3	4	2,020	4	6	1,969	6
5	1,858	1	5	1,834	1	5	1,898	2	7	1,852	3
			6	1,761	8	6	1,725	8	8	2,704	2
6	1,682	10	7	1,689	2	7	1,641	2	9	1,680	9
									10	1,609	3
7	1,553	7	8	1,555	7	8	1,582	8	11	1,543	8
8	1,492	8	9	1,494	7	9	1,524	6	12	1,489	9
									13	1,394	4
			10	1,262	3				14	1,352	2
						10	1,249	4	15	1,279	2
9	1,220	4	11	1,206	3	11	1,218	2	16	1,246	5
10	1,189	4	12	1,191	3	12	1,170	4	17	1,219	8
11	1,142	4							18	1,189	5
12	1,122	4				13	1,115	2	19	1,139	6
						14	1,100	6			
									20	1,093	2
13	1,076	6	13	1,078	2				21	1,087	2
						15	1,061	6	22	1,074	10
14	1,038	6	14	1,041	2	16	1,044	4			
15	0,019	6				17	1,011	6	23	1,035	9
						18	0,9291	6	24	1,017	8
						19	0,8756	4			
						20	0,8545	4			

\* Исполнитель О. М. Данилович.

Результаты рентгенометрического анализа минерала приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведены литературные данные рентгенометрического исследования герсдорфита (1) и кобальтина (2).

Вычисленные размеры ребра элементарной ячейки джулукулита  $a_0 = 5,575 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , тогда как у кобальтина  $5,55 \text{ \AA}$  (2), у никелистого кобальта  $5,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$  (3), у герсдорфита  $5,719 \text{ \AA}$  (1), а по другому источнику  $5,0 \pm 0,01 \text{ \AA}$  (4).

Таким образом, размеры ребра элементарной ячейки минерала близки размерам ребра элементарной ячейки кобальтина (особенно никелистой разновидности последнего) и герсдорфита.

По окраске в отраженном свете (серовато-белый), по рельефу (ниже, чем пирита) и по действию на него  $\text{HNO}_3$  1 : 1 (хорошо травится) минерал отличается от кобальтина и сходен с герсдорфитом. Сходство с последним проявляется и в проявлении кристаллической зональности зерен. Зональ-

ность у джулукулита, так же как и у герсдорфита <sup>(5)</sup>, отчетливо проявляется только в краевых частях срезов кристаллов.

По химическому составу джулукулит — кобальтовый минерал, но содержание никеля в нем больше, чем в никелистом кобальтине. В последнем установлено 24,0% кобальта и 7,73% никеля <sup>(3)</sup>. В герсдорфите, по нашим данным <sup>(6)</sup>, максимальное содержание кобальта определялось в 14,2% по более поздним <sup>(7)</sup> — в 8,82%.

Все вышесказанное позволяет рассматривать джулукулит как новый кобальтовый минерал из группы кобальтина, переходный по составу кобальтина к герсдорфиту.

Намечается следующий ряд минералов этой группы по мере увеличения кобальта в их составе: герсдорфит → герсдорфит кобальтсодержащий → джулукулит → никелистый кобальтин → кобальтин.

Проектный и научно-исследовательский  
институт «Гипроникель», Ленинград

Поступило  
6 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Михеев, В. Н. Дубинина, Зап. Ленингр. горн. инст., **13**, ч. 1, 60 (1939). <sup>2</sup> А. К. Болдырев, В. И. Михеев, Г. А. Ковалев, В. Н. Дубинина, Зап. Ленингр. горн. инст., **11**, ч. 1, 2, 72 (1938). <sup>3</sup> Н. Н. Шикин, ДАН, **114**, № 2, 414 (1957). <sup>4</sup> Г. Н. Андрущенко, Тр. Инст. геолог. руд месторожд., петрограф., минерал. и геохим., в. 17, 5 (1957). <sup>5</sup> И. С. Волынский, Определение рудных минералов под микроскопом, **3**, 1949. <sup>6</sup> C. Doelter, H. Leininger, Handbuch der Mineralchemie, **4**, 1 1926. <sup>7</sup> Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэниел и др., Система минералогии, **1**, 1 (1950).

В. Д. ИЛЬИН

# НОВЫЙ РОД АММОНИТОВ ИЗ СЕНОНА ЮГО-ЗАПАДНОГО УЗБЕКИСТАНА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 14 III 1958)

При геологических исследованиях в Узбекской ССР, выполненных автором в 1957 г. в разрезе верхнего мела Тагамской брахиантиклинальной структуры (пос. Кызылча, Дехканабадского района Кашка-Дарьинской обл.), ниже слоев с *Alectryonia falcata* Morton (маастрихт) и значительно выше горизонта с *Liostrea prima* Rom. были встречены аммониты, изучение которых показало, что они являются представителями нового рода (<sup>1, 2, 4, 6</sup>). Описание приведенного ниже разреза выполнено Ким Бен Чан и Г. Мельник.

В ядре Тагамской структуры обнажены (снизу вверх):

Слой 1.	Песчаник кварцевый светло-серый, крепкий с <i>Stantonoceras</i> sp. nov. и ядрами гастропод . . . . .	5 м
Слой 2.	Чередование глин зеленых, серых алевролитов, песков серых, зеленовато-бурых и ракушняков серых, зеленовато-серых с <i>Liostrea Michailowskyi</i> Born., <i>L. acutirostris</i> Nils., <i>L. prima</i> Rom., <i>Exogyra ostracina</i> Lam. . . . .	120 м
Слой 3.	Глина желтовато-зеленая, комковатая, сильно песчаная, загипсованная . . . . .	10 м
Слой 4.	Чередование песков серых, зеленовато-бурых, алевролитов серых, зеленовато-серых, глин темно-серых, зеленых, песчаников-ракушняков . . . . .	55 м
Слой 5.	Глина зеленая, светло-серая, плотная, сверху переходит в алевролит светло-серый, загипсованный . . . . .	10 м
Слой 6.	Песчаник зеленовато-серый, мелкозернистый с многочисленными <i>Cyprina</i> sp., <i>Crassatella</i> sp., <i>Anomia</i> sp. nov., <i>Gyropleura</i> cf. <i>ciptyana</i> Ryckhoff var. <i>turkmenica</i> Bobkova (n. msc.) . . . . .	1 м
Слой 7.	Песок зеленовато-желтый, мелкозернистый, глинистый. В нижней части прослой алевролитов . . . . .	32 м
Слой 8.	Песчаник массивный светло-серый, мелкозернистый, вверх постепенно переходит в песок. В песчанике встречены <i>Gissarites kysylchense</i> sp. nov., <i>Gissarites tagamense</i> sp. nov., <i>Trigonia</i> ex gr. <i>syrdariensis</i> Arkh, морские ежи; над песчаником в переходных к пескам слоях многочисленные <i>Trigonia</i> ex gr. <i>syrdariensis</i> Arkh, <i>Trigonia</i> aff. <i>amudariensis</i> Arkh. . . . .	7 м
Слой 9.	Глина темно-серая, плотная, сильно загипсованная . . . . .	4 м
Слой 10.	Чередование глин серых, зеленых, алевролитов, песчаников-ракушняков с многочисленными <i>Alectryonia falcata</i> Morton, <i>Alectryonia</i> ex gr. <i>dichotoma</i> Bayle, <i>Ostrea tecticosta</i> Gabb, <i>Anomia</i> sp., <i>Pecten</i> aff. <i>companiensis</i> Orb. В кровле слой песчанка с <i>Exogyra spinosa</i> Math. . . . .	40 м
Слой 11.	Чередование зеленых, серых загипсованных глин, серых, бордовых алевролитов, песков песчаников мелкозернистых, ожелезненных . . . . .	140 м
Слой 12.	Гипсы белые с линзами загипсованных известняков . . . . .	20 м

Выше залегают массивные известняки бухарского яруса палеогена. В этом разрезе слой 1 соответствует коньякскому ярусу; слои 2—11 — сенону и слой 12 условно относится к датскому ярусу.

Сем. PLACENTICERATIDAE HUATT 1900

Род *Gissarites* iljin gen. nov.

Типичный вид: *Gissarites kysylchense* sp. nov.

Коллекция № 103, обр. 103/1 ВНИГНИ

Диагноз рода. Раковина дискоидальная инволютная с узким пупком и клиновидным сечением оборотов. Наибольшая толщина оборота расположена у пупкового края или в нижней трети высоты боковой стороны. На ядрах сифональная сторона, заостренная в виде гладкого киля; на раковинах она уплощенная, узкая, не расширяющаяся с возрастом оборотов, по краям ее зигзагообразно расположены мелкие удлиненные бугорки.



Боковые стороны гладкие. Вдоль пупкового края расположен ряд высоких бугорков. Примерно на середине высоты боковой стороны имеются слабые вздутия. Толщина раковинного слоя в различных частях раковины различна. Наибольшей толщины он достигает в области пупка, на пупковом крае и по краям сифональной стороны. Вследствие этого пупок на ядрах более открытый и имеет крутые, высокие стенки, тогда как на раковинах пупок более узкий с сравнительно пологими стенками.

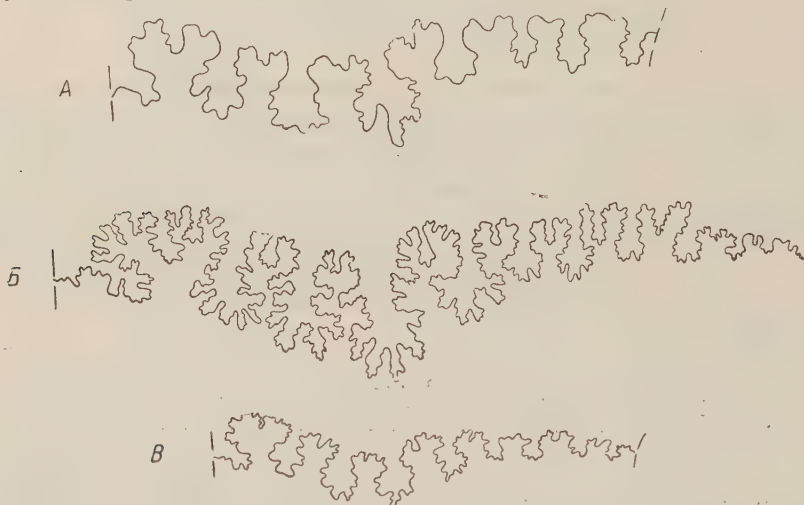


Рис. 2. А — лопастная линия *Gissarites kysylchense* sp. nov.; голотип, колл. № 103, обр. 103/1; ВНИГНИ; 1,5 ×; Б — лопастная линия крупного экземпляра *Placenticerus placenta* Dekay (Whitfield<sup>(6)</sup>), табл. ХLI, фиг. 1); 3/4 натур. величины; В — лопастная линия *Placenticerus placenta* Dekay (по Hyatt<sup>(2,6)</sup>, табл. X, фиг. 2); 3/4 натур. величины

Лопастная линия (рис. 2А) плацентицерасового типа состоит из колбообразных лопастей и разделяющих их округлых седел. Сифональная лопасть широкая, неглубокая, с короткими тупыми боковыми отростками. Лопасть на боковой поверхности хорошо развита. Наиболее глубокая из них третья лопасть; шестая лопасть длиннее и шире пятой и только немного меньше четвертой. Седла округлые, в полтора-два раза шире лопастей. Первое седло трехраздельное, с значительно развитым средним отростком. Остальные седла двураздельные.

Сравнение. В отличие от наиболее близкого рода *Placenticerus* (Meek (3) 1876, стр. 462), *Gissarites* gen. nov. имеет заостренную сифональную сторону на ядрах и очень узкую, не расширяющуюся с возрастом оборотов сифональную сторону на раковинах. Лопастная линия нового рода отличается от лопастной линии рода *Placenticerus* (рис. 2 Б, В) обратными соотношениями глубины пятой и шестой лопастей. У рода *Placenticerus* пятая лопасть больше шестой, у нового рода шестая лопасть больше пятой боковые отростки сифональной лопасти короткие и тупые в отличие от лопастчатых у *Placenticerus*.

Видовой состав и распространение: В составе рода известно два вида: *Gissarites kysylchense* sp. nov. и *Gissarites tagamense* sp. nov., встреченные в маастрихтских отложениях юго-западных отрогов Гиссарского хребта. В настоящей заметке описывается первый из названных видов, который принят за тип рода.

### *Gissarites kysylchense* sp. nov.

Рис. 1 а, б, 2 А, 3

Голотип. Коллекция № 103, образец 103/1, ВНИГНИ.

Вид представлен шестью экземплярами с частично сохранившейся раковиной и двумя ядрами.



Рис. 1. *Gissarites kysylchense* sp. nov. (голотип). Коллекция № 103/1. ВНИГНИ; а — вид сбоку, б — вид со стороны устья

К статье Н. А. Красильникова, М. Х. Чайлахяна, Г. К. Скрыбина, Ю. М. Хохловой, И. В. Улезло и Т. Н. Константиновой, стр. 755



1. Культура грибов на питательной среде через 6 суток: А — *Fusarium moniliforme*, Б — *Fusarium* sp.



О п и с а н и е. Раковина дискоидальная с высоким клиновидным сечением оборотов. Обороты объемлющие, охватывают предыдущие до уровня пупковых бугорков. Сифональная сторона на ядре заостренная в виде гладкого кия (рис. 3); на раковинах уплощенная, очень узкая, не расширяющаяся с возрастом оборотов.

Пупок глубокий. На ядрах стенка пупка крутая, на раковинах — относительно пологая, высокая. Вдоль пупкового края расположен один ряд; высоких заостренных бугорков, шесть — на один оборот. На раковинах вдоль края сифональной стороны имеется второй ряд невысоких, вытянутых вдоль оборота, заостренных бугорков, чередующихся с подобными же бугорками другого края сифональной стороны. Боковые стороны рако-



рис. 3. Сечение оборотов ядра взрослого экземпляра *Gissarites kysylchense* sp. nov. Коллекция № 103, обр. 103/2. ВНИГНИ. Юго-западные отроги Гиссарского хребта. Тагамская брахиантиклинальная складка

вины несут тонкие серповидные штрихи типа линий нарастания и параллельные им слабые вздуты. На ядрах скульптура заметно ослабляется, сифональная сторона заостряется, исчезают сифональные бугорки и очень слабеют пупковые. Раковинный слой тонкий, утолщается в области пупка, у пупкового края и у края сифональной стороны.

Ранние обороты (до диаметра 40 мм) имеют и на ядре плоскую гладкую, лишённую краевых бугорков, сифональную сторону.

Лопастная линия (рис. 2 а) состоит из широкой, неглубокой двураздельной сифональной лопасти и 6 узких, колбообразных лопастей, из которых наиболее развита третья лопасть (истинная первая боковая). Четвертая лопасть более глубокая, чем пятая. Шестая лопасть длиннее пятой и по величине лишь немного уступает четвертой. Седла широкие, хорошо развитые, двух- и трехраздельные. Наиболее широкое первое седло, разделенное слабо развитыми тремя вторичными лопастями, из которых средняя наиболее глубокая. Вершина третьего седла лежит ниже соседних. Первая и вторая лопасти расположены параллельно друг другу и несколько наклонно по отношению к третьей.

И з м е р е н и я.

	Образец № 103/2*	Образец № 103/1**	Образец № 103/3	Образец № 103/4	Образец № 103/5	Образец № 103/6
Диаметр, мм	147	111	96	82	62	38
Высота оборота, мм	76	58	51	43	33	21
Длина оборота, мм	—	32	28	20	18	8
Ширина пупка, мм	21 (0,15)***	15 (0,13)	12 (0,12)	11 (0,13)	8 (0,13)	5 (0,13)

\* Ядро.

\*\* Голотип.

\*\*\* В скобках — отношение ширины пупка к диаметру раковины.

Геологический возраст и распространение. Из песчаников, в основании маастрихта юго-западных отрогов Гиссарского хребта.

Местонахождение. Узбекская ССР, Кашка-Дарьинская обл., ос. Кызылча, Тагамская брахиантиклинальная складка.

Поступило  
14 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Basse, (цит. по I. Piveteau, *Traité de Paléontologie*, 2, 1952). <sup>2</sup> A. Hyatt, *Monograph. US Geol. Surv.*, 44 (1903). <sup>3</sup> F. Meek, *Rep. US Geol. Surv.* (1876). <sup>4</sup> F. Tompa, *Les ammonites Jurass. et Cretac.*, 1938. <sup>5</sup> P. Whitfield, *Monograph. US Geol. Surv.*, 18 (1892). <sup>6</sup> C. W. Wright et al. (цит. по R. C. Moore, *Treatise on Invertebrate Paleontology*, part L, 4, 1957).



В. Я. КАРМЫШЕВА

## К ВОПРОСУ О КОНСТРУКЦИИ КОНЦЕВЫХ НЕРВНЫХ АППАРАТОВ В ЯИЧНИКЕ

(Представлено академиком К. М. Быковым 5 II 1958)

Изучению иннервации яичников посвящена обширная литература. Большинство авторов считает, что иннервация яичников осуществляется из яичникового сплетения, образующегося из веточек почечного и маточного сплетений. Исследованиями советских ученых (<sup>1,2</sup>) установлено участие в иннервации яичников грудных и поясничных сегментов спинного мозга.

Менее изучена иннервация различных частей яичника. Подавляющее большинство авторов находит в яичнике значительное количество мякотных

и безмякотных волокон, которые идут не только по сосудам, но и распространяются вне связи с последними. Данные же о иннервации основных структур яичника (фолликулов, желтых и атретических тел), наличии или отсутствии в яичниках ганглиозных клеток — противоречивы. Одни исследователи (<sup>3</sup>) считают, что нервные волокна проникают только в соединительнотканную оболочку фолликулов. Внутри фолликула в зернистой оболочке и в области яйцеклетки, по



Рис. 1. Поливалентный концевой нервный аппарат в строме яичника кошки. Об. 40, ок. 12×

их мнению, нервных окончаний нет. Другие (<sup>5,9</sup>) указывают на наличие разветвлений и окончаний нервов также и в фолликулярном эпителии. Ряд авторов (<sup>10,4,9</sup>) описывает иннервацию желтых тел. Некоторые же, том числе и современные (<sup>7</sup>), в желтых телах нервов не находят. Присутствие ганглиозных клеток описано одними исследователями (<sup>1,4,11,9</sup>) и отрицается другими (<sup>10,7</sup>).

Что же касается иннервации половых элементов, то хотя уже в прошлое столетие в диссертации А. П. Морковитина, выполненной под руководством А. С. Догеля, описано, как некоторые нервы в яичнике доходят до половых клеток, тем не менее, вопрос этот остается еще недостаточно выясненным.

В настоящей работе поставлена задача изучить особенности иннервации яичников в нормальных физиологических условиях. Материалом исследования служили яичники млекопитающих животных (кошек, собак, морских свинок, белых мышей и крыс) разных возрастов; яичники фиксировали

12% нейтральном формалине или жидкости АФА и импрегнировались азотнокислым серебром по методу Гросс — Бильшовского — Лаврентьева.

Наши наблюдения показали, что в яичнике имеются многочисленные концевые нервные аппараты. В ворота яичника вместе с кровеносными сосудами входит большое число безмякотных и мякотных нервных волокон.

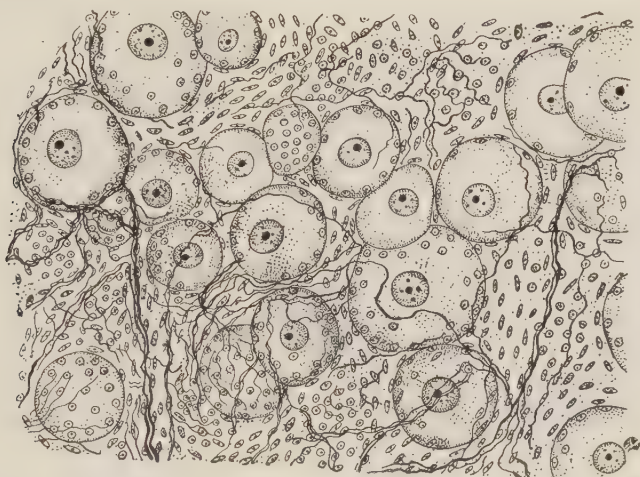


Рис. 2. Концевые разветвления нервных волокон в корковом веществе яичника кошки. Об. 40, ок. 12×

Некоторая часть волокон идет по сосудам, а основная масса разветвляется в мозговом и корковом веществе, образуя распространенные нервные сети и разнообразные концевые аппараты. Иннервация различных частей яичника взаимосвязана. Довольно часто можно отметить поливалентность иннервации, когда от одного нервного волокна терминали идут к различным тканевым образованиям. Так, от сосудистых нервов концевые разветвления часто направляются в строму, к желтым и атретическим телам, также и к фолликулам (рис. 1).

В адвентиции кровеносных сосудов яичника преобладают продольные нервные волокна, в среднем слое — циркулярные. В стенках кровеносных сосудов и около них часто выявляются свободные терминали, а также нервные окончания в виде петелек, пуговок, колбочек и клубочков и инкапсулированные тельца. Свободные концевые веточки в ряде случаев обнаружены в эндотелии сосудов различного калибра.

В области ворот или в мозговом веществе располагаются нервные клетки интрамурального ганглия, наличие которого учитывается еще не всеми исследователями. Ганглии состоят из мультиполярных клеток с типичными узуревидными ядрами и хорошо выраженным ядрышком. Нервные клетки лежат как группами, так и в одиночку, обычно по ходу нервных стволов. Расположение нервных клеток подвержено большим вариациям. У некоторых животных ганглиозные клетки располагаются в брыжейке яичника по ходу сосудисто-нервного пучка. Нервные клетки находятся и в области яичниковой сети, которая обильно иннервируется.

Многочисленные нервы разветвляются и оканчиваются в строме яичника. Отдельные скопления интерстициальных клеток в корковом и в мозговом веществе оплетаются особенно большим количеством тончайших нервных волокон. Из стромы волокна подходят к зачатковому эпителию. В строме нервные волокна иногда имеют по своему ходу варикозности и оканчиваются пуговчатыми утолщениями.

Большой интерес представляет иннервация половых клеток. Нервные волокна подходят к развивающимся овоцитам и вступают с ними в теснейшие взаимоотношения.



Примордиальные фолликулы, располагающиеся в поверхностных слоях коркового вещества, оплетаются большим количеством тончайших нервных волокон, которые образуют вокруг них целые сети. Нервные волокна многократно ветвятся, проходят в строме между фолликулами, среди клеток фолликулярного эпителия и непосредственно по овоцитам. На овоцитах примордиальных фолликулов встречаются обычно свободные терминали. По ходу последних часто отмечают варикозности, а иногда концевые петельки и пуговки, контактирующие непосредственно с овоцитами (рис. 3). Часто вокруг примордиальных фолликулов выявляются концевые приборы в виде кисточек. Нервные волокна в таких случаях, подходя к фолликулам, многократно разветвляются. Концевые веточки проходят между клетками фолликулярного эпителия и непосредственно подходят к овоцитам

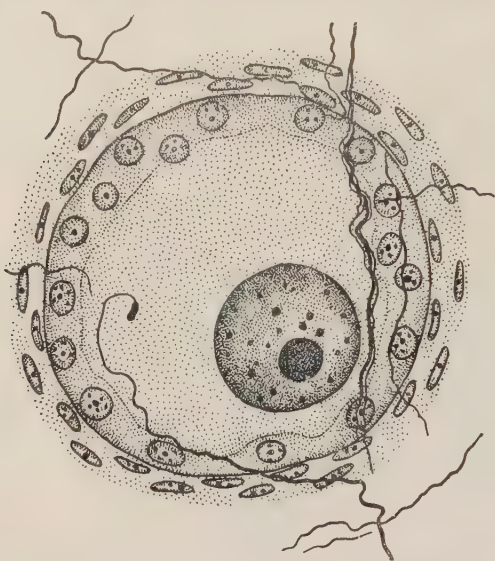


Рис. 3. Нервное окончание на овоците яичника кошки. Об. 90, ок. 12×

оканчиваясь на них. Вследствие значительной величины овоцитов, которые, как правило, попадают на срез частично, терминали видны на оболочке овоцита в плоскости среза, на передней или задней поверхности.

Очень часто к одному примордиальному или растущему фолликулу подходят и оканчиваются на нем, контактируя с половыми клетками, сразу несколько нервных веточек.

С ростом фолликулов в них увеличивается количество нервных волокон. Последние становятся грубее, кустовидно разветвляются в соединительной ткани вокруг фолликула, в фолликулярном эпителии и в ряде случаев подходят непосредственно к овоцитам. Терминальные волокна чаще имеют варикозности и оканчиваются пуговчатыми утолщениями (рис. 4).

В стенках граафовых пузырьков нервные волокна ветвятся, значительно истончаются и заканчиваются в соединительнотканной оболочке и фолликулярном эпителии. На некоторых препаратах нервные волокна выявлены в области яйценосного бугорка и овоцита. Довольно часто можно проследить, что нервные волокна, которые образуют окончания на овоцитах, посылают терминали и в клетки фолликулярного эпителия, а иногда даже в строму и на сосуды.



Рис. 4. Концевые разветвления нервных волокон в растущем фолликуле. Об. 400, ок. 12×

Такая поливалентность иннервации особенно подчеркивает тесную взаимосвязь развивающихся половых клеток с различными тканями организма. Вместе с тем значительный интерес представляет наличие на некоторых половых клетках сразу нескольких концевых аппаратов от разных нервных волокон.

Иногда нервные волокна проходят, разветвляются и оканчиваются в атретических фолликулах, контактируя с дегенеративно измененными ооцитами.

Многочисленные нервные волокна выявляются в соединительной ткани вокруг желтых и атретических тел. Они многократно ветвятся и частично оканчиваются в строме. Основная масса волокон проходит в желтые и атретические тела и разветвляется между клетками, образуя варикозности и концевые пучки. Особенно отчетливо концевые аппараты в желтых телах выявляются в конце периода расцвета и при обратном развитии. Нервные волокна и концевые приборы располагаются и в стенках сосудов желтых и атретических тел.

Наличие в яичнике различных концевых нервных аппаратов, многие из которых по строению являются типичными рецепторами, заслуживают внимания в связи с учением об interoцепции.

Установление разнообразных концевых аппаратов в яичнике говорит о наличии тесного контакта нервной системы со всеми элементами гонады.

Рязанский медицинский институт  
им. И. П. Павлова

Поступило  
3 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. З. Кочергинский, Эмбриогенез нервных связей яичников и матки человека, Докторская диссертация, М., 1942. <sup>2</sup> И. Я. Пинес, Сборн. Нервная система и внутренняя секреция, 1932. <sup>3</sup> W. Dahl. Zs. f. Geburtsh. u. Gynäkol., 78, H. 3 (1916). <sup>4</sup> Л. Я. Пинес, Нервная система и внутренняя секреция, 1932. <sup>5</sup> Б. П. Хватов, Тр. Крымск. мед. инст., 14, 27 (1950). <sup>6</sup> H. Riese, Anat. Anz. № 14—15, 401 (1891). <sup>7</sup> К. Корреп, Zbl. f. Gynäkol., H. 15, 915 (1950). <sup>8</sup> J. Kladezky, Arch. f. Gynäkol., 179, H. 4, 363 (1951). <sup>9</sup> А. Ф. Филиппович, Сборн. Вопросы морфологии рецепторов внутренних органов и сердечно-сосудистой системы, 1953, стр. 182—199. <sup>10</sup> А. П. Морковитин, О нервах яичников, 1899. <sup>11</sup> Г. М. Куликов, Тр. Всесоюзн. съезда зоологов, анатомов и гистологов, 1930, стр. 202.



А. М. РАСТВОРОВА

# К ВОПРОСУ ОБ ИННЕРВАЦИИ СЕМЕННИКА МЛЕКОПИТАЮЩИХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком К. М. Быковым 5 II 1958)

При изучении развития и строения различных тканей и органов большое значение имеет установление их взаимосвязи с нервной системой. Исследователи неоднократно изучали иннервацию мужского полового аппарата. Имеется значительное число работ, посвященных выявлению нервных структур в мужской половой железе. Особенно подробно иннервацию мужской



Рис. 1. Область ворот семенника белой мыши. Свободные нервные окончания в соединительной ткани, окружающей кровеносные сосуды, и в стенке сосуда. Колбовидное нервное окончание. Ок. 7, об. имм. 90X

гонады изучал Д. А. Тимофеев<sup>(1)</sup>. Им выявлены мякотные и безмякотные нервы. Кроме сосудистых нервов, автором были описаны и самостоятельные идущие нервные стволы, образующие концевые нервные приборы и межканальцевой соединительной ткани и густые сплетения вокруг извитых семенных канальцев. Рядом исследователей<sup>(2,3)</sup> обнаружены концевые нервные приборы в области скопления интерстициальных клеток Лейдига.

Довольно подробно описан иннервационный механизм различных структур мужской гонады. Много

реже отмечалось проникновение нервных волоконцев внутрь семенного канальца и разветвление их между клетками Сертоли и половыми элементами<sup>(4-6)</sup>.

Несмотря на большое число исследований по иннервации мужских гонад, вопрос о наличии непосредственной связи развивающихся половых клеток с нервной системой не является окончательно разрешенным. Нам изучалась иннервация семенников котом, белых крыс и мышей. Органы брались от животных различного возраста. Для приготовления микроскопических препаратов половые органы были взяты от 200 животных. Гонады фиксировали в 12—15% растворе нейтрального формалина. Срезы приготовлялись на замораживающем микротоме. Для выявления нервных структур

ур применялась импрегнация азотнокислым серебром по методу Гросс — Ильшевского — Лаврентьева.

При изучении микроскопических препаратов мы обнаружили большое количество нервов, в основном безмякотных, в капсуле яйца, по ходу соединительнотканых прослоек. Особенно обильно иннервируются кровеносные сосуды. Концевые нервные приборы выявлены в соединительной ткани, оплетающей сосуды, и в различных слоях их стенки. На рис. 1 изображена область ворот семенника белой мыши с большим количеством кровеносных сосудов. В центральной части рисунка видно обилие тончайших нервных волокон и концевых нервных приборов. Отдельные терминальные веточки имеют варикозные утолщения, изгибы и петли. В верхней части рисунка изображен дихотомический концевой нервный прибор в толще стенки артерии. Обращает на себя внимание нервное окончание колбовидным расширением в центре рисунка. Подобного рода нервные окончания выявлены и в других участках органа.

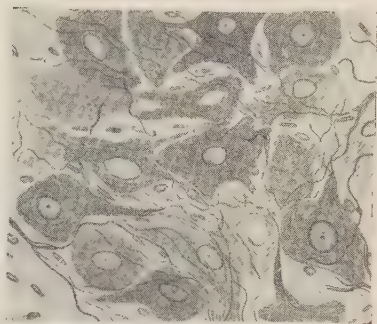


Рис. 2. Вегетативный ганглий в капсуле семенника половозрелого кота. Ок. 10, об. 40×

Обильно иннервируются оболочки семенника. Мы обнаруживали различного характера свободные нервные окончания и сетевидные разветвления. Недостаточно изученным остается вопрос о наличии в семеннике нерв-



Рис. 3. Нервное волокно внутри извитого семенника канальца кота. Ок. 10, об. им. 90×

ных клеток. Нами в ряде случаев, выявлялось скопление нервных клеток в капсуле молодых и половозрелых котов (рис. 2). Большинство нейронов относится к мультиполярному типу. Клетки неодинаковы по размерам. В нейроплазме некоторых из них обнаружены тончайшие нейрофибриллы, переходящие в отростки. Нейроны снабжены относительно крупными



ядрами, в которых на общем бледном фоне кариоплазмы заметны ядрышки. В ганглиях кроме нервных клеток, обнаруживалось большое количество нервных волокон и концевых нервных приборов между клетками и на их поверхности.

Обращает на себя внимание обилие иннервации сети яичка. Нервные стволы и их разветвления, подобно вееру, расходятся по соединительнотканым прослойкам в глубь семенника и иннервируют все тканевые структуры последнего. Выявлены нервные приборы в области клеток Лейдига.

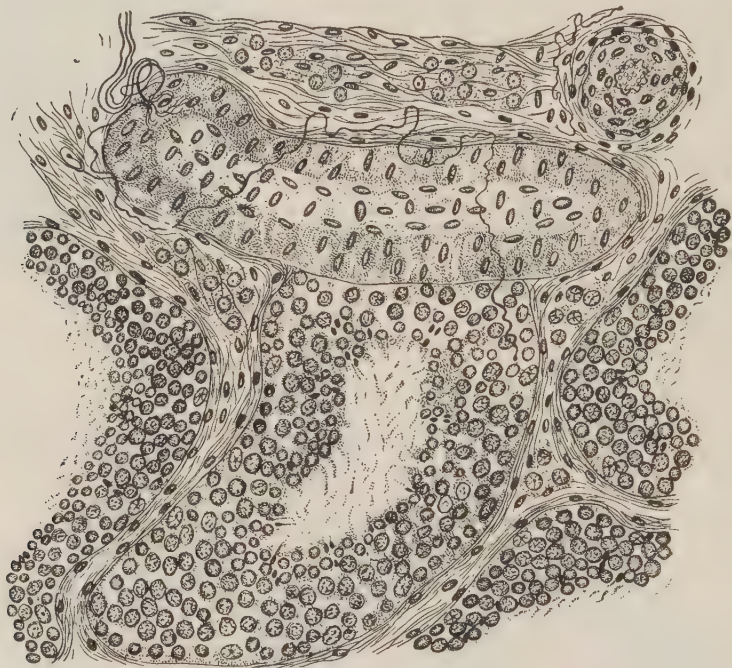


Рис. 4. Пуговчатое нервное окончание в базальном слое извитого семенного канальца. Ок. 7, об. 40×

До настоящего времени продолжает обсуждаться вопрос о концевых нервных приборах внутри извитых семенных канальцев. Нам кажется, что наличие иннервации семенных канальцев, где идет развитие и формирование мужских половых клеток, не подлежит сомнению. Трудность заключается в том, что обычная методика серебрения не всегда дает положительные результаты. На наших препаратах в ряде случаев удалось выявить проникновение тончайших нервных волокон внутрь извитых семенных канальцев. На рис. 3 изображен ход терминального нервного волокна внутри семенного канальца. Пройдя через собственную оболочку, нервная веточка, то погружаясь вглубь, то выходя ближе к поверхности, огибает расположенные на ее пути развивающиеся половые клетки и свободно заканчивается в базальном слое канальца между половыми и фолликулярными клетками.

На рис. 4 также показана иннервация извитого семенного канальца. На рисунке виден перерезанный нервный ствол, от которого отделяется тонкая веточка и стелется сначала по поверхности артерии. Затем терминальное волокно выходит в межтубульную ткань, огибает кровеносный сосуд, пересекает его и погружается в глубже расположенный извитой семенной каналец, где и заканчивается в базальном слое последнего. Мы наблюдали картины поливалентной иннервации, наличие которой указывает на тесную взаимосвязь всех тканевых структур мужской гонады.

Изучая иннервационный механизм мужских гонад молодых и половозрелых животных, мы обращали внимание на строение нервных волокон. Д

льно часто в семенниках неполовозрелых животных обнаруживались рвные отростки с варикозными утолщениями, тогда как подобные картины являлись исключением в семенниках половозрелых котов. Это, вероятно, связано с большей реактивностью нервных структур молодых животных. Таким образом, мужские гонады млекопитающих животных снабжены льшим количеством нервов, их разветвлений и концевых нервных при-ров. Обильно иннервируются оболочки семенника и кровеносные сосуды. ожество свободных нервных окончаний, колбовидных утолщений и нерв-их сетей выявлено в межканальцевой соединительной ткани, вокруг изви-х семенных канальцев и в собственной оболочке последнего. Проникнове-е нервных отростков внутрь извитого семенного канальца и образование-ем концевого нервного аппарата указывает на наличие непосредственного-нтakta развивающихся половых клеток с нервной системой.

Рязанский медицинский институт  
им. И. П. Павлова

Поступило  
5 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. А. Тимофеев, Об окончаниях нервов в мужских половых органах млекопи-ющих и человека, Казань, 1896. <sup>2</sup> Л. Пинес, Вестн. эндокринол., 3, № 1 (1929).  
J. Pines, R. Maiman, Zs. f. mikr.-anat. Forsch., 12 (1927). <sup>4</sup> А. Л. Микед-адзе, Периферические нервные приборы мужских внутренних половых органов и их-руктурные изменения при туберкулезе, Кандидатская диссертация, Тбилиси, 1952.  
J. Letzerich, Virchows Arch. f. path. Anat., 42 (1868). <sup>6</sup> G. Slavinos,  
nat. Anz., 9 (1893).



Ю. Л. СУТУЛОВ

## ИННЕРВАЦИЯ ЭПЕНДИМАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКИ ЖЕЛУДОЧКОВ ГОЛОВНОГО МОЗГА ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком К. М. Быковым 5 II 1958)

Вопросы строения эпендимальной оболочки уже давно интересовали многих исследователей. Этот интерес обусловлен тем, что эпендима выстилает внутреннюю поверхность головного мозга, отграничивая вещество мозга от содержимого желудочков.

Одними из первых описали выстилку полостей головного мозга млекопитающих Ян Пуркинье и Валентин<sup>(1,2)</sup>. Впоследствии эпендима изучалась большой группой ученых<sup>(3-11)</sup>. Особо надо отметить работы В. Я. Рубакина<sup>(12)</sup>, Е. Агдура<sup>(13)</sup>. Строение выстилки (состоит ли она только из одного слоя эпителия или образована из какой-то особой оболочки) тоже неоднократно обсуждалось в литературе<sup>(12-14)</sup>. Л. Л. Ванников<sup>(15)</sup> в лаборатории В. К. Белецкого рассматривает эпендиму как орган, имеющий сложное строение. По его данным, эпендимная выстилка включает в себя три слоя: а) эпендимный эпителий, б) средний слой, содержащий большое количество глиозных волокон, сосудов, нервных отростков, клеток макро- и микроглии и в) пограничную мембрану из сети ретикулярных волокон.

В связи с тем, что эпендимальная оболочка образует внутреннюю поверхность головного мозга, чрезвычайно важной является не решенная до настоящего времени проблема иннервации эпендимы, хотя в этом направлении и имеется ряд исследований. В эпендиме головного мозга животных и человека описаны нервные волокна<sup>(13,15-20)</sup>, в эпендиме же центрального канала спинного мозга некоторых животных обнаружены наряду с волокнами и нервные клетки<sup>(13,16,21,22)</sup>.

Целью нашего исследования явилось изучение нервных волокон и нервных окончаний эпендимальной выстилки желудочков головного мозга человека. Подвергнуты изучению эпендимальные оболочки головного мозга, взятые от трупов 26 взрослых людей, умерших от различных заболеваний и от 6 трупов практически здоровых людей, погибших от случайных травм. Для сравнения использован также мозг семи животных (собак).

Материал фиксировался в 10—12% растворе формалина 10—15 суток и больше. Исследовалась выстилка шести участков из боковых, III и IV желудочков. Исследование проводилось на срезах и на пленочных препаратах. Пленочные препараты были взяты как более удобные для изучения на большом протяжении нервных волокон эпендимы. Для выявления нервных элементов мы пользовались импрегнацией азотнокислым серебром по методу Грос — Бильшовского — Лаврентьева в различных модификациях.

При микроскопическом исследовании отмечаются некоторые особенности в строении эпендимы различных отделов вентрикулярной системы. Эпендимальный эпителий представлен кубическими, местами уплощенными клетками в боковых желудочках и цилиндрической формы в III и в области IV желудочков. Толщина субэпителиального слоя также значительно варьирует. Наиболее выражен он в III и IV желудочках. Эпендима перинего рога бокового желудочка, покрывающая головку хвостатого тела, почти лишена субэпителиального слоя, который в этом отделе имеет вид очень узкой светлой полосы.

В некоторых случаях клетки эпендимного эпителия имеют реснички, очень редко нам приходилось видеть отходящие от базальных концов клеток эпендимы человека отростки. Более часто реснички и базальные отростки наблюдались у собак.

При импрегнации на нервные волокна срезов из различных отделов желудочковой системы создается, на первый взгляд, представление о бедности эпендимы нервными элементами. Только детальное изучение и особенно применение метода приготовления плоскостных пленочных препаратов убеждает нас в обратном. При изучении эпендимы желудочков головного мозга человека мы не обнаружили нервных клеток, описываемых различными авторами в эпендиме центрального канала у низших позвоночных и некоторых ископающих. Нервные волокна различны по толщине, по протяжен-

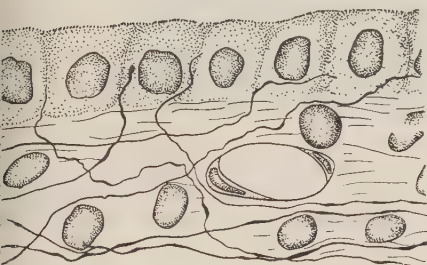


Рис. 1. Эпендимальная оболочка III желудочка головного мозга человека. Нервные волокна первой группы в субэпендимном слое, поднимающиеся и оканчивающиеся в эпителии. Ок. 10, имм. об. 90×

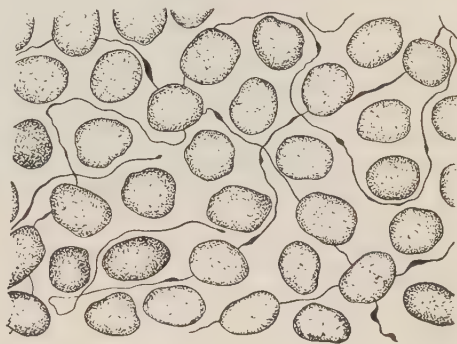


Рис. 2. Крыша центрального отдела бокового желудочка головного мозга человека. Тотальный препарат. Тонкие нервные волокна и их окончания на уровне эпителиального слоя. Ок. 10, имм. об. 90×

сти, располагаются на разных уровнях эпендимной оболочки. Они не везде встречаются в одинаковом количестве.

Нервные волокна эпендимальной оболочки можно разделить на три группы. К первой группе относятся тонкие волокна с большим количеством чешуек по их ходу, проникающие в эпендиму из подлежащей мозговой ткани. На поперечных срезах видно, как под различным углом к эпендимному эпителию подходят тонкие нервные волокна. Часть из них продолжается на некотором расстоянии под эпителием, а затем оканчивается или под эпителием или в толще его на уровне ядер и даже в надъядерной области (рис. 1). Рассматривая пленочные препараты эпендимной оболочки, можно заметить небольшое количество тонких, извитых, богатых четками нервных отростков в толще эпендимного эпителия (рис. 2). Эти волокна или оканчиваются свободно, или образуют различные концевые приборы (булавовидные утолщения, пуговицы, петельки). Субэпендимный слой пронизан большим количеством нервных волокон, идущих на разной глубине образующих густую сеть. Большинство из них тонкие, извитые, с большим количеством четок (рис. 3). Нередко можно найти концевые приборы, чаще всего в виде концевой утолщения (рис. 4). Волокна, образующие сеть, не удается проследить на большом протяжении. Они либо уходят в подлежащие ткани или поднимаются к поверхности эпендимного эпителия. Нервные волокна первой группы встречаются в большом количестве в эпендиме III желудочка, а также в области межвентрикулярных отверстий и латеральных отделов IV желудочка.

Сразу же под эпендимным эпителием и в толще субэпендимного слоя постоянно обнаруживаются более толстые нервные волокна (рис. 3). Они могут иметь редкие четкообразные вздутия по ходу отростка. Их можно проследить на очень большом расстоянии. В отдельных местах они идут

пучками. Это хорошо видно у корня сосудистого сплетения в боковых желудочках и на верхнем мозговом парусе. Толстые нервные волокна врастают в эпендиму из мягкой мозговой оболочки в местах впаивания ее в полость мозговых желудочков. Вопрос о врастании в эпендиму нервов из мягкой мозговой оболочки неоднократно поднимался в литературе (<sup>15, 17, 19</sup>). Толстые нервные волокна, волокна второй группы, могут на большом протяжении идти в субэпителиальном слое, затем постепенно подниматься и продолжаться непосредственно под эпендимным эпителием. При этом наблюдается постепенное их истончение. Некоторые из них проникают в эпителий, и они образуют булавовидные окончания. Другая часть не входит в эпителиальный пласт, а заканчивается или непосредственно под ним или в толще субэпителиального слоя разнообразными концевыми приборами. Отдельные нервные волокна перед своим окончанием имеют расширение, после которого наблюдается резкое истончение отростка, без каких-либо сложных концевых образований.

Иногда можно наблюдать разделение нервного волокна на две веточки, вскоре заканчивающиеся свободно, утолщением или в виде небольшой птеригии. Чаще такое разветвление наблюдается у волокон, находящихся в эпендимном эпителии. В случае, если разветвление происходит в субэпителиальном слое, то одна из веточек сразу же поднимается к эпителию и в нем заканчивается. Другая веточка продолжается довольно долго и может образовывать концевые нервные приборы как в эпителии, так и под ним. Характерно, что в местах разветвления нервного отростка наблюдаются треугольной формы утолщения, импрегнирующиеся серебром в большей степени.

Необходимо отметить еще одну, третью, группу нервов, обнаруживаемую в эпендиме. Это довольно толстые пучки нервных отростков, разного calibera, проникающие в эпендиму из подлежащего мозгового вещества, проходящие в толще выстилки некоторое расстояние и затем покидающие ее. Никаких ответвлений и окончаний этих волокон мы не видели. На пленочных препаратах они расположены более или менее параллельно. Особенно много их в эпендиме крыши центральной части боковых желудочков (тот мозолистым телом), в заднем роге в области птичьей шпоры, в области дна IV желудочка. По всей вероятности, они непосредственного отношения к иннервации эпендимы желудочков не имеют и являются или коммуникаторными или же волокнами проводящих путей, прилегающих к поверхности желудочков.

Что же касается значения нервов и концевых приборов, обнаруживаемых в эпендимальной оболочке, то неоднократно высказывались предположения об участии эпендимы в рецепции (<sup>13, 15, 16, 18</sup>).

Встает вопрос об оценке четок у описываемых нервных волокон эпендимы. Четкообразные вздутия обнаруживались нами постоянно во всех изученных случаях. Как правило, четки примерно одной величины и правильной овально-вытянутой формы. Постоянство выявления в патологически неизменной выстилке мозговых полостей, правильность формы и то, что они обнаруживаются на препаратах, обработанных разными способами, позволяет заключить, что четкообразность, варикозность есть свойство, присущее нервам эпендимы. В этом отношении наши данные согласуются с мнением П. Е. Снесарева, описавшего варикозного вида нервные волокна в краевых слоях мозговых поверхностей человека (<sup>20</sup>).

Таким образом, эпендима, выстилая внутреннюю поверхность мозговых полостей, является своеобразной ограничивающей мембраной между веществом мозга и содержимым мозговых желудочков. Нервный аппарат эпендимы представлен нервными волокнами двух типов и их многочисленными и многообразными окончаниями. Тонкие нервные отростки с большим количеством четок, образующие густые субэпителиальные сплетения очевидно, центрального происхождения. Нервные волокна второго типа врастают в эпендиму из мягкой мозговой оболочки. Наличие хорошо раз-





Рис. 3. Выстилка бокового желудочка головного мозга человека. Тотальный препарат. Субэпителиальная сеть тонких нервных волокон первой группы и толстые длинные волокна второй группы. Ок. 10, об. 20 ×

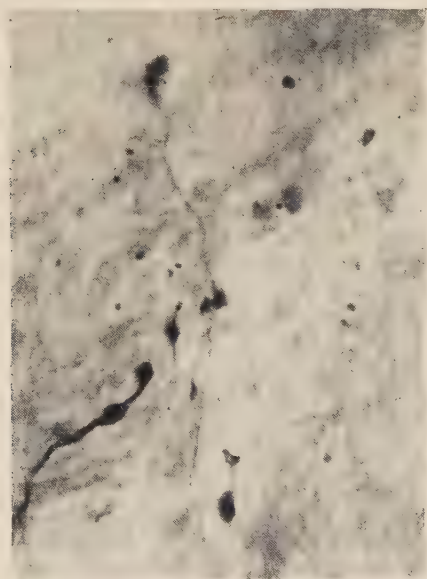


Рис. 4. Концевой нервный аппарат в субэпителиальном слое эпендимы переднего рога бокового желудочка. Ок. 10, имм. об. 90 ×





го нервного аппарата позволяет сделать вывод о рецепторной функции эндимы. Можно предположить, что многочисленные и многообразные нервные окончания принимают участие в регистрации количества и состава cerebro-спинальной жидкости, в регуляции процессов ее продукции и резорбции.

Рязанский медицинский институт  
им. И. П. Павлова

Поступило  
3 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Purkinje, Arch. f. Anat., Physiol. u. wiss. Med., 289 (1836). <sup>2</sup> Valen-  
n, Repert. f. Anat. u. Physiol., 1, 159 (1836). <sup>3</sup> R. Virchow, Zs. f. Psychiatria  
46). <sup>4</sup> R. Virchow, Virch. Arch., 6, 1, 133 (1853). <sup>5</sup> Luschka, Der Hirnan-  
g u. die Steissdrüse des Menschen, Berlin, 1860. <sup>6</sup> F. Leydig, Lehrbuch der Hist-  
ie des Menschen u. der Thiere, Frankfurt a. M., 1857. <sup>7</sup> А. Келликер, Гистология  
и учение о тканях человека, СПб, 1865. <sup>8</sup> Г. Фрей, Гистология и гистохимия чело-  
ка, СПб, 1865. <sup>9</sup> Н. М. Якубович, Воен. мед. журн., 70, 2, 35 (1857).  
J. Henle, Handbuch der Nervenlehre des Menschen, Braunschweig, 1871. <sup>11</sup> F. K. St u d-  
ска, Anat. Hefte, 15 (1900). <sup>12</sup> В. Я. Рубашкин, К учению о строении нев-  
глии и эпендимы, Диссертация, СПб, 1903. <sup>13</sup> E. Agduhr, Cytology and Cellular  
hology of the Nervous System, 2, N. Y., 1932, p. 552. <sup>14</sup> М. С. Маргулис, Патолю-  
гическая анатомия и патогенез первичной хронической головной водянки, М., 1911.  
П. Л. Ванныков, Развитие, строение, функция и возрастные особенности эпенди-  
альной оболочки головного мозга человека, Кандидатск. диссертация, М., 1949.  
N. Pesonen, Anat. Anz., 90, 12, 195 (1940). <sup>17</sup> E. Deery, Bull. Neur. Inst. N. Y.,  
1, 133 (1935). <sup>18</sup> R. Collin, Th. Fontaine, C. R. Soc. biol., 122, 24, 1087 (1936).  
P. E. Snessarew, Zs. ges. Anat., 90, 768 (1929). <sup>20</sup> П. Е. Снесарев, Сборн.  
облемы психиатрии и психопатологии, посвящ. проф. И. П. Бруханскому, М., 1935,  
с. 696. <sup>21</sup> D. Tretjakoff, Arch. micr. Anat., 83, 68 (1913). <sup>22</sup> С. Б. Ивано-  
в, Сборн. тез. и рефер. научн. сессии Ростовского мед. инст., Ростов н/Д, 1955, стр. 323.

В. С. КИРПИЧНИКОВ

## ГЕНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ОТБОРА В КАРПОВОДСТВЕ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 18 IV 1958)

Работа по созданию северной гибридной породы карпа, начатая в 1949 г. производилась путем селекции гибридов культурного карпа с холодоустойчивым амурским сазаном (<sup>1,2</sup>). В ходе работы оказалось необходимым провести оценку производителей по качеству потомства. Попытки такой оценки при селекции карпа делались ранее рыбоводами Куземой и Поликсеновым, но вследствие методических трудностей не дали отчетливых результатов. В животноводстве проверка производителей по потомству стала в последнее время весьма важной отраслью селекции. Особенно широкое применение она нашла в селекционной работе с крупным рогатым скотом. Так, в Канаде в 1954 г. до 70% коров оплодотворялось спермой от проверенных по потомству быков (<sup>3</sup>).

Перед нами стояли две задачи: 1. Быстрое выявление и отбраковка производителей, гетерозиготных по наследственному фактору *s*. При наличии двух рецессивных генов *s* карпы и гибриды обладают зеркальным «разбросанным» чешуйным покровом; такие рыбы в условиях севера СССР значительно отстают по скорости роста и жизнеспособности от чешуйчатых, имеющих один или два доминантных фактора *S* (<sup>4-7</sup>).

2. Выбор для дальнейшей селекции производителей с наилучшей генотипически обусловленной скоростью роста и жизнеспособностью.

Для решения первой задачи в 1956—1957 гг. в Ропше (Ленинградская обл.) были проведены массовые анализирующие скрещивания по типу: ♀♀ зеркальные разбросанные карпы (*ss*) × ♂♂ чешуйчатые гибриды 3-го поколения (*SS* или *Ss*).

Всем самцам предварительно было введено по 1—2 ацетонированных гипофиза сазана. Через 14—20 час. сперма собиралась в перенумерованные пробирки, после чего рыбы клеймились. Хранение спермы производилось при температуре 0—2° в течение 2—4 суток до созревания гипофизированных самок. Производители после инъекции содержались в садках. У созревшей самки порция икры смешивалась со спермой от определенного самца и затем, после добавления воды, разливалась на марлевые рамки. Через 10—15 час. икра снималась с рамок скальпелем и инкубировалась в аквариумах и кристаллизаторах. Личинки выращивались в аквариумах до появления чешуи. В качестве корма были использованы нематоды, олигохеты, личинки хирономид и зоопланктон.

Икра каждой самки делилась на 20—40 порций, для проверки 131 самки за 2 года было использовано 5 самок разбросанного карпа.

Исследованы были две группы гибридов 3-го поколения: межлинейные, полученные путем скрещивания рыб из двух изолированных отводков и возвратные — результат обратного скрещивания гибридов 2-го поколения с амурскими сазанами. Как и ожидалось, среди межлинейных гибридов число гомезиготных самцов составило около 40%, тогда как у возвратных оно было близким к 90% (табл. 1). В потомстве гетерозиготных

Таблица 1

Результаты проверки чешуйчатых гибридов 3-го поколения (самцов) на гетерозиготность. (Ропша, 1956—1957)

Породная группа	Год рождения	Год проверки	Число самцов		Число мальков в потомстве гетерозиготных самцов	
			гомозиготных	гетерозиготных	чешуйчатых	разбросанных
Межлинейные гибриды	1953	1956	32	41	991	993
	1953	1957	4	11	86	63
	1954	1957	1	5	36	46
Всего . . .			37	57	1113	1102
Возвратные гибриды	1952	1956	3	1	33	20
	1952	1957	15	3	33	37
	1953	1957	15	0	—	—
Всего . . .			33	4	66	57
Итого . . .			70	61	1179	1159

Межлинейных гибридов число чешуйчатых и разбросанных мальков оказалось почти равным (1 : 1). По отдельным скрещиваниям это соотношение, однако, сильно варьировало. Для более многочисленных потомств 1956 г. вариация, если ее свести в классы, имеет следующий характер:

Классы (% разбросанных)	20	30	40	50	60	70	80	Всего
Число потомств, %:								
наблюдаемые данные	0	14,6	34,2	37,1	11,7	2,4		100
расчетные данные	0,4	7,8	41,8	41,8	7,8	0,4		100

Изменчивость оказалась несколько большей, чем ожидалось. Это, вероятно, объясняется случайным отбором мальков, преимущественно какой-либо одной генетической группы, при периодическом уменьшении числа мальков в каждом аквариуме.

Соотношение чешуйчатых и разбросанных мальков в 1957 г. было немногочисленно смещено в сторону чешуйчатых, но различие статистически недостоверно. В 1958 г. предполагается закончить проверку на гетерозиготность самцов 3-го поколения и провести такую же проверку лучших самок. Это позволит к концу года иметь гомозиготное по фактору S маточное стадо и начиная с 1959 г. полностью избавиться от выщепления нежелательных разбросанных гибридов.

Вторая из перечисленных выше задач разрешалась путем сопоставления выживаемости и жизнеспособности мальков, полученных от различных по весу производителей. Для первой группы опытов в 1957 г. было выбрано 8 проверенных на гомозиготность самцов межлинейных гибридов. Все они были скрещены с одной гибридной неродственной самкой из 2-го поколения. Скрещивания производились одновременно, с использованием искусственного оплодотворения, по методике, описанной выше. При скрещиваниях, также при инкубации икры и выращивании мальков, мы старались создать максимально сходные условия для всех 8 потомств. С целью увеличения достоверности опытов применена была 2- и 3-кратная повторность.

В отношении различий по выживаемости результаты были недостаточно точными. Для эмбрионального периода нужна еще более тщательно продуманная методика.



манная методика сравнения, в частности, необходимо применять больше повторности (не менее 4- и 5-кратных).

В отношении различий по росту опыты оказались более успешными. Вначале личинки выращивались отдельно при одинаковой плотности и одинаковых температурных условиях и равном кормлении. Исходное число личинок в каждом аквариуме составляло 125 штук, затем оно периодически (одновременно во всех аквариумах) уменьшалось и было доведено до 30 штук. Уравнивание числа производилось через каждые 3 дня: удалялись при этом всегда только самые мелкие личинки. Во всех трех опытах выделялось своим быстрым ростом потомство от самца № 52 (табл. 2), медленно росли личинки от самцов №№ 25, 27, 55 и 88. Потомства от гибридов №№ 83 и 58 занимали промежуточное место. Позднее личинки были посажены совместно (от 2 скрещиваний в один аквариум: по 30—40 личинок от каждого скрещивания). Средние веса личинок, содержащихся вместе, были точно уравнены. Личинки от одного из скрещиваний помечены радиоактивным кальцием по ранее разработанной методике (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>).

Как показали результаты опытов (табл. 2), в каждой паре групп личинок от сравниваемых скрещиваний четко выделилась способность к быстрому росту одна. Различия между скрещиваниями сохранялись во всех трех повторностях, независимо от того, какие именно личинки были помечены радиокальцием. Вероятность случайности различия (учитывая три повторности) не превышает для сравниваемых пар потомств 0,05, снижаясь в отдельных случаях (♂ № 27 и ♂ № 55) до 0,03. Потомство от самца № 52 сохранило свое преимущество (по сравнению с потомством от ♂ № 88). В остальных парах лучшими оказались самцы №№ 83, 27 и 58. Самцы №№ 83 и 58 сильно отставали личинки от самца № 88.

Таблица

Рост личинок от различных самцов межлинейных гибридов 3-го поколения — средний прирост за время опыта (в мг) (Ропша, 1957)

	№ опыта	♂ № 31 1780 г.	♂ № 52 2330 г.	♂ № 25 1890 г.	♂ № 83 1530 г.	♂ № 27 1720 г.	♂ № 55 1675 г.	♂ № 58 1675 г.	♂ № 88 1675 г.
Раздельное выращивание (12 VII — 9 VIII)	1	83,4	98,9	78,0	87,4	72,9	77,7	87,9	77,7
	2	89,1	93,1	82,0	86,3	85,7	86,9	86,0	81,0
	3	67,1	72,1	—	—	—	—	—	—
Совместное вы- ращивание по парам с мечением Ca <sup>45</sup> (9 VIII—1 IX)	4	1-я пара		2-я пара		3-я пара		4-я пара	
	5	238*	250	312*	326	324	276*	288*	288*
	6	179	192*	218	237*	221*	182	168	138
	6	118*	162	138	144*	136*	119	139*	118

Примечание. Звездочкой отмечены приросты рыб, помеченных радиокальцием. Полу жирным выделены наибольшие приросты в каждом опыте.

Сопоставляя рост личинок в наших опытах, мы можем составить следующий ряд самцов, расположив их по скорости роста личинок, полученных от них: № 52 — №№ 27, 83, 58, 31 — №№ 25, 55 — № 88.

С целью определения наследуемости веса (скорости роста) были вычислены коэффициенты корреляции между весом производителей (самцов) и приростом личинок. Для периода раздельного выращивания использованы средние приросты по двум первым опытам. Для периода совместного выращивания расчет корреляции сделан по суммарным приростам всех личинок одного происхождения во всех трех повторностях. Условия содержания и кормления в аквариумах каждого из трех опытов были одинаковыми, что делает правомочным такое суммирование. Достоверность различий в этом случае, однако, меньше, так как между отдельными парами аквариумов бы-

зница в плотности их заселения личинками. Коэффициенты корреляции оказались равными: 1) для раздельного выращивания:  $r = +0,56 \pm 0,24$  (ис. 1); 2) для совместного выращивания:  $r = +0,27 \pm 0,32$ .

Только в первом случае корреляция оказалась существенной, но и есть ошибка очень велика. В основном положительная корреляция обусловлена увеличенным приростом личинок, полученных от одного самца-кордиста. Для остальных производителей никакой зависимости установить не удастся.

Судя по характеру корреляционной связи, степень наследуемости скорости роста гибридов невелика. Идентифицированно мы определяем коэффициент наследуемости величиной порядка 20—30%; для точного определения нужны дополнительные более обширные опыты.

Работы 1956 и 1957 гг. позволяют заключить, что при помощи искусственного оплодотворения можно организовать массовую проверку гибридов на гетерозиготность по основным наследственным факторам, влияющим на чешуйчатый покров. Такая проверка значительно ускоряет селекционную работу.

Искусственное оплодотворение и постановка аквариальных опытов с естественным контролем над ростом личинок дает возможность провести оценку производителей по качеству потомства. Наилучшим методом сравнения скорости роста является раздельное выращивание всех потомств при условии достаточной (не менее чем 3-кратной) повторности. Для оценки жизнеспособности икры и личинок требуются еще большие повторности. В опытах совместного выращивания хорошие результаты дает мечение личинок радиоактивным кальцием.

Между скоростью роста производителей и скоростью роста личинок есть отрицательная корреляция, но она не велика в связи с невысокой наследуемостью этого важнейшего селекционного признака. Отчетливая зависимость является только в отношении производителей, наиболее сильно различающихся друг от друга по весу. Отсюда следует, что при проведении массового отбора среди гибридов необходимо добиваться максимальной интенсивности отбора и оставлять на племя только самых крупных рыб.

Индивидуальный отбор в селекционной работе с карпом может стать эффективным лишь при постановке обширных и методических тщательно продуманных опытов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства  
Ленинград

Поступило  
17 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Кирпичников, Тр. совещ. по рыбоводству, 1957, стр. 367.  
<sup>2</sup> S. Kirpitschnikov, Deutsche Fischer.-Zs., № 7, 213 (1957). <sup>3</sup> C. G. Nick-  
lin, Agric. Inst. Rev., 10, № 1, 11 (1955). <sup>4</sup> В. С. Кирпичников, Бюл.  
АН, 6, в. 3, 601 (1937). <sup>5</sup> В. С. Кирпичников, ДАН, 47, № 7, 521 (1945).  
<sup>6</sup> В. С. Кирпичников, Н. В. Рябинина, Изв. Всесоюз. науч.-иссл. инст.  
и речн. рыбн. хоз., 36, 94 (1955). <sup>7</sup> E. Probst, Münch. Beitr. z. Abw. Fischer.  
physiologie, 1, 150 (1953). <sup>8</sup> В. С. Кирпичников, А. Н. Световидов,  
Трошин, ДАН, 111, № 1, 221 (1956). <sup>9</sup> Н. П. Рудаков, Тр. Всесоюз.  
науч.-техн. конф. по примен. радиоакт. и стаб. изотопов и излуч. в нар. хоз. и науке,  
1957, стр. 199.

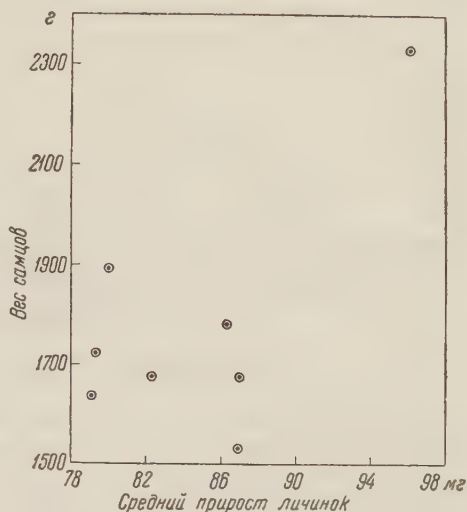


Рис. 1. Корреляция между весом производителей гибридов 3-го поколения и приростом личинок при раздельном выращивании (Ропша, 1957)

М. Н. ТАЛИЕВА

**ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ РОСТА (БАКТЕРИАЛЬНЫХ ВИТАМИНОВ)  
НА РАЗВИТИЕ ВИДОВ BOTRYTIS В СВЯЗИ С ИХ  
СПЕЦИАЛИЗАЦИЕЙ**

(Представлено академиком Н. В. Цициным 10 IV 1958)

Литература, посвященная влиянию факторов роста на рост, размножение и другие жизненно важные процессы у грибов, достаточно обширна. Известно, что большинство мицелиальных грибов менее нуждается в бактериальных витаминах, чем дрожжи <sup>(1)</sup>. В свою очередь, потребность в веществах дополнительного питания у грибов-паразитов гораздо острее, нежели у сапрофитов <sup>(2)</sup>. Первые, таким образом, являются зачастую гетеротрофными организмами в отношении определенных факторов роста или их комплекса. В качестве наиболее необходимых факторов роста для грибов отмечены тиамин, инозит, биотин, пиридоксин, никотиновая и пантотеновая кислоты <sup>(1)</sup>. Однако зачастую отмечают стимулирующее действие всякого рода природных продуктов на развитие грибов. Очевидно, вышеперечисленные вещества далеко не исчерпывают всех потребностей грибного организма в комплексе веществ дополнительного питания. Это наиболее характерно для паразитных грибов. К. Т. Сухоруков <sup>(3,4)</sup> расширяет понятие веществ дополнительного питания, уточняет их значение в иммунитете растений и формообразовательных процессах у паразитов. К категории веществ дополнительного питания автор относит также ряд токсических, антибиотических веществ, которые в процессе постепенного привыкания к ним микроорганизма становятся для последнего необходимым дополнительным фактором роста.

Станиер <sup>(5)</sup> считает, что потребность в специфическом комплексе факторов роста, характеризующая каждый данный вид, имеет сугубо приспособительное значение.

Хутнер <sup>(6,7)</sup> предложил определять принадлежности штаммов фотосинтезирующих бактерий к тому или иному виду только на основании потребности данного организма в витаминах, настолько отчетливо фиксированная для каждого вида потребность в том или ином факторе роста.

В плане всего вышеизложенного нам казалось интересным сравнительно охарактеризовать виды *Botrytis* с точки зрения их потребности в отдельных факторах роста и в их совокупности в автолизатах из тканей растений-хозяев. Полученные в этом отношении различия могли бы явиться некоторым дополнительным критерием для суждения о степени их специализации и паразитической активности. Впрочем, согласно имеющимся литературным данным, ни один из видов *Botrytis* не отнесен к числу грибов с абсолютной потребностью в факторах роста.

В предпринятых опытах были изучены *Botrytis allii* Munn, *B. anthracina* Bond., *B. tulipae* Lind и *B. cinerea* Pers. Кроме того, были использованы сапрофиты *Trichothecium roseum* Link и *Aspergillus versicolor* (Vuill.) Tiraboschi — грибы-антагонисты в отношении большинства видов *Botrytis*.

В качестве питательной среды-фона использовалась глюкозо-аспарагиновая среда, она же служила и контролем. В опытах испытывалось действие тиамина, инозита, никотиновой, фолиевой кислот (и их совокупности



+  $\beta$ -аланин) и, кроме того, действие анализаторов из тканей растений-хозяев каждого из изучаемых видов *Botrytis*.

При изготовлении сред с бактериальными витаминами значения концентраций этих веществ были нами позаимствованы из вышеупомянутой сводки Лилли и Барнетт (<sup>1</sup>) как оптимальные для большинства мицелиальных грибов: тиамин 100  $\mu$ г/л, инсзит и  $\beta$ -аланин 5 мг/л, никотиновая и фолиевая кислоты 5  $\mu$ г/л. Автолизат добавляется к среде в соотношении 1 : 10 (по объему). Автолизаты приготавливались следующим образом: листья тюльпана и капуста, луковицы репчатого лука и зеленая масса красного клевера порознь измельчались на мясорубке. К полученной массе добавлялась вода в соотношении 1 : 1, добавлялся хлороформ, и материал в плотно закрытой склянке ставился на автолиз. По прохождении автолиза (что устанавливалось по увеличению содержания в нем аминного азота) материал отфильтровывался и был готов для употребления (в виде фильтрата!). рН всех вариантов среды приводилось к значению 6,0.

Опыты ставились в эрленмейеровских колбах емкостью 250 мл, в 18 повторностях по каждому из вариантов среды. Стерилизация сред проводилась дробно, в аппарате Коха. Длительность культуры каждого из грибов составляла 15 суток.

По ходу каждого опыта производились следующие определения: 1) сахар в культуральной жидкости (по Бертрану), 2) сухой вес мицелия, 3) органическое вещество в мицелии, 4) общий азот в мицелии (методом макро-Кельдаля).

При оценке действия того или иного фактора роста или автолизата на грибной организм мы не ограничивались одним учетом веса выросшего мицелия, а использовали для этого такой показатель, как коэффициент синтетической продуктивности (<sup>8-10</sup>). Этот коэффициент служит для установления энергетических соотношений между приростом органического вещества в тканях организма и расходом сахара в среде. Он представляет собой отношение ассимилированного организмом сахара к израсходованному им же при дыхании. Используя этот показатель, мы исходили из того, что влияние веществ дополнительного питания сказывается достаточно глубоко на всем обмене организма, в частности эффективность использования энергии прямым образом зависит от природы питательного субстрата. Все это никак не могло быть учтено путем одного определения ростовой реакции организма.

На основе экспериментальных данных расчет коэффициента синтетической продуктивности производится разными способами. Мы вычисляли его как отношение глюкозы, ассимилированной грибом, к глюкозе, истраченной на дыхание. Располагая данными об исходном содержании сахара в среде и остатке его в культуральной жидкости, можно было вычислить общее количество сахара, истраченное грибом на синтез органического вещества + дыхание. Сахар, израсходованный на дыхание, определялся по разности между общим количеством израсходованного сахара и количеством органического вещества, образованного грибом.

Результаты опытов выборочно представлены в табл. 1 и 2.

Как можно видеть, изученные виды *Botrytis* обнаружили различную реакцию на присутствие в питательной среде веществ дополнительного питания, как отдельных факторов роста, так и комплекса их, содержащегося в автолизатах из тканей растений-хозяев.

Более специализированные виды — *B. allii* и *B. anthophila* резко отзываются на присутствие в среде автолизатов из тканей питающих растений. Величина их коэффициента синтетической продуктивности увеличивается при этом вдвое. На внесение в среду синтетических витаминов они почти не реагируют. Широко специализированный вид *Botrytis* — *B. cinerea* — слабо реагирует на внесение в среду и автолизата, и отдельных синтетических витаминов (максимальный эффект вызывает присутствие в питательной среде инозита). По характеру своих реакций на вещества дополнительного



питания он весьма близок к типичным сапрофитам — *Trichothecium roseum* и *Aspergillus versicolor*, — которые вполне автотрофны в отношении факторов роста: добавление последних к среде в указанных концентрациях явно угнетает развитие этих грибов. *Botrytis tulipae* в отношении своей потребности в добавочных веществах питания занимает промежуточное место между узкоспециализированными видами *B. allii* и *B. anthophila* и приближающимся к сапрофитам *B. cinerea*. Этот вид резко реагирует на автолизат из тканей питающего растения, однако этот же гриб весьма отзывчив и на внесение в среду бактериальных витаминов; сильное действие на него оказывает фолиевая кислота.

Если сравнивать количественные выражения коэффициентов синтетической продуктивности у всех рассмотренных нами грибов, поскольку этот показатель характеризует энергетическое соотношение между процессами синтеза и диссимиляции, то можно отметить, что он выше у грибов-сапрофитов и мало специализированных видов *Botrytis* (данные роста на контрольной среде). У специализированных видов он увеличивается только при условии присутствия в среде растительных автолизатов, у мало специализированных видов он выше при добавлении к среде синтетических препаратов бактериальных витаминов.

Т а б л и ц а 1

Название гриба	Коэффициент синтетической продуктивности, %						
	кон- троль	авто- лизат	тиамин	инозит	никотино- вая кисл.	фоли- евая кисл.	смесь
<i>Botrytis allii</i>	16	33	14	16	13	9	12
<i>B. anthophila</i>	54	90	64	52	31	53	48
<i>B. tulipae</i>	60	238	100	106	186	304	72
<i>B. cinerea</i>	85	70	64	89	63	73	80
<i>Trichothecium roseum</i>	100	—	34	40	36	70	33
<i>Aspergillus versicolor</i>	64	—	37	27	41	53	48

Т а б л и ц а 2

Название гриба	Глюкоза, израсходовавшаяся на дыхание, г на 1 г азота мицелия						
	конт- роль	авто- лизат	тиамин	инозит	никотино- вая кисл.	фолиевая кисл.	смесь
<i>Botrytis allii</i>	171,14	87,71	213,59	178,90	303,00	297,80	296,35
<i>B. anthophila</i>	143,57	92,74	104,95	147,53	204,77	138,05	144,00
<i>B. tulipae</i>	125,83	30,03	99,87	101,93	61,80	36,66	149,22
<i>B. cinerea</i>	111,05	80,76	136,00	98,38	120,60	88,95	97,70
<i>Trichothecium roseum</i>	52,88	—	78,94	77,88	73,81	37,16	102,03
<i>Aspergillus versicolor</i>	43,54	—	69,68	103,20	73,86	71,55	81,92

Сопоставляя данные табл. 1 и 2, можно также отметить, что действие автолизатов из тканей питающих растений на все виды *Botrytis* проявляется наряду с общим подъемом уровня синтетических процессов в значительном повышении синтеза белка в мицелии гриба. Об этом особенно наглядно свидетельствуют данные табл. 2.

Итак, подводя итог всему вышеизложенному, следует отметить, что у специализированных видов *Botrytis* потребность в веществах дополнительного питания отнюдь не исчерпывается отдельными факторами роста. Они нуждаются в специфическом комплексе веществ дополнительного питания, получаемого ими из растения-хозяина, и только при наличии их среда приобретает как бы витаминную полноценность. Только получая этот специфический комплекс «витаминов», их организм способен повысить эффективность использования веществ и энергии.

Поскольку эволюцию обмена веществ можно рассматривать именно как увеличение использования веществ и энергии (<sup>11</sup>) и поскольку, как уже указывалось, потребность в специфическом комплексе факторов роста у организма имеет только приспособительное значение, то можно говорить о взаимном приспособлении, все увеличивающейся зависимости между растением и паразитом по мере специализации последнего.

Главный ботанический сад  
Академии наук СССР

Поступило  
10 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Лилли, Г. Барнетт, Физиология грибов, ИЛ, 1953. <sup>2</sup> А. Р. Вернер, А. Тюринна, ДАН, 23, № 3 (1939). <sup>3</sup> К. Т. Сухоруков, Физиология иммунитета растений, Изд. АН СССР, 1952. <sup>4</sup> К. Т. Сухоруков, Бюлл. ГБС АН СССР, в. 25 (1956). <sup>5</sup> Р. Станиер, Адаптация у микроорганизмов, ИЛ, 1956. <sup>6</sup> S. H. Hunter, J. Bacteriol., 63, 407 (1946). <sup>7</sup> S. H. Hunter, J. Gen. Microbiol., 4, 286 (1950). <sup>8</sup> O. Kandler, Zs. Naturforsch., 5b, 203 (1950). <sup>9</sup> O. Kandler, Zs. Naturforsch., 3b, 109 (1953). <sup>10</sup> O. Kandler, E. Fink, Planta, 45 (1955). <sup>11</sup> В. Джемс, Дыхание растений, ИЛ, 1956.

Т. А. РАБОТНОВ

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ТРАВСТОЯ ПОЙМЕННОГО ЛУГА  
ПРИ ВНЕДРЕНИИ БОРЩЕВИКА СИБИРСКОГО  
(*HERACLEUM SIBIRICUM* L.)

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 14 IV 1958)

Осенью 1953 г. (под зиму) на лугу, расположенном в центральной части поймы р. Оки близ с. Дединово (Московской обл.), были подсеяны семена ряда видов луговых растений. Участок, на котором проведен подсев, ежегодно на 2—3 недели заливается полыми водами; мощность отлагаемого наилка незначительная (0,5—2,0 мм). Почвы дерновые, суглинистые, с признаками раскисления, нейтральной реакции. В травостоях в прошлом преобладали злаки, главным образом, лисохвост (*Alopecurus pratensis* L.). В результате повторного (в течение 1951, 1952 и 1953 гг.) длительного весеннего застоя воды злаковый покров сильно изредился; преобладающим растением стал лютик ползучий (*Ranunculus repens* L.). Преобладание лютика сохранялось в течение 1952—1954 гг.; в 1955 г. его обилие резко снизилось, вновь в травостое стали преобладать злаки, к 1957 г. состав травостоя был близок к исходному (до вымокания). Из подсеянных растений хорошо прижились *Lotus corniculatus* L., *Medicago falcata* L., *Trifolium hybridum* L., *Vicia cracca* L., *Heracleum sibiricum* L. Лядвенец и люцерна до подсева отсутствовали в составе изучаемого ценоза. В 1955 г. на площадке, где был проведен подсев, они принимали заметное участие в сложении травостоев, но к 1957 г. лядвенец отмер полностью, а люцерна сильно изредилась. Клевер розовый к 1957 г. отмер в связи с завершением своего жизненного цикла. Лишь мышиный горошек и борщевик с каждым годом разрастались все более мощно и в 1957 г. стали преобладающими растениями. Однако мышиный горошек появился и в травостоях контрольных делянок (где он не подсеивался), за счет зачатков, содержащихся в почве. Поэтому наиболее показательные результаты подсева борщевика. Это растение встречается на изученном лугу, но в очень небольших количествах. На площадках, где проведен подсев, оно отсутствовало. Борщевик, подсеянный осенью 1953 г., хорошо развился, и на 4 год жизни (в 1957 г.) часть его особей уже цвела и плодоносила (на площадке в 4 м<sup>2</sup> было 30 генеративных особей). Относительно быстрое развитие борщевика было связано с тем, что в год появления всходов (в 1954 г.) злаки были угнетены, а в зиму 1954—55 гг. почти нацело отмер лютик. Подсев борщевика на том же лугу осенью 1954 г. оказался неудачным. В то же время подсев семян дягиля (*Archangelica officinalis* Hoffm.) в 1953 г. окончился неудачей, а в 1954 г. был успешным. Таким образом, по годам условия прорастания семян и приживания всходов сильно меняются, притом неравнозначно для отдельных видов.

Исходное состояние травостоев, до подсева борщевика, не было учтено. Об изменениях, последовавших в результате внедрения борщевика, можно судить лишь на основании сравнения состава травостоев на площадках с подсевом и без подсева борщевика. В связи с этим были проведены учеты на площадках с подсевом и без подсева, расположенных рядом (на расстоянии 20 см). Площадь учета на каждом варианте 4 м<sup>2</sup>. Травостои были срезаны на высоте 5 см 21 VI 1957 г. и укосы были разобраны по видам.

Соответствующие данные приведены в табл. 1. На основании их можно заключить, что в связи с подсевом борщевика в 1957 г. не произошло заметных изменений в урожайности, но существенно изменился состав травостоев. Борщевик, отсутствовавший здесь в прошлом, стал преобладающим расте-



нием. Существенно снизилось абсолютное и относительное весовое обилие злаков, преимущественно длинно- и короткокорневищевых: пырей ползучего, костра безостого, лисохвоста лугового и канареечника тростниковидного. Общее снижение весового обилия злаков было примерно равным участию в урожае борщевика.

В связи с отсутствием данных об исходном состоянии нельзя сделать обоснованное заключение об увеличении обилия некоторых других видов в результате внедрения борщевика. Если это и произошло, то не в столь заметных размерах, как сокращение обилия злаков. Как следствие внедрения борщевика и изменения обилия ряда видов злаков, изменился состав группы доминант и их значимость. На контроле в 1957 г. преобладающими растениями были лисохвост (38%), пырей (28,4%) и костер (12,1%); на площадке с подсевом — борщевик (37,7%), лисохвост (27,5%), пырей (70%), костер (5,6%). Травостой из почти чистозлакового стал разнотравно-злаковым. По сути дела, образовалась другая растительная группировка, которую можно рассматривать как особую ассоциацию.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. На изученном типе луга борщевик (а по дополнительным наблюдениям — и ряд других видов) успешно размножается семенами. Это еще раз подтверждает значение семенного размножения растений в жизни многих типов ценозов пойменных лугов.

2. В определении изменчивости изученного луга большое значение имеет режим зачатков. При поступлении достаточных количеств семян растений, отсутствующих в ценозе, но способных произрастать в данных условиях, существенные изменения в составе растительности могут происходить и без предварительного изменения среды. При этом урожайность может не меняться, но по мере увеличения обилия внедряющегося вида, вероятно, всегда происходит снижение обилия других компонентов, в некоторых случаях вплоть до полного их исчезновения. Возможно также, что внедрение новых видов благоприятно влияет на некоторые компоненты ценозов (непосредственно или косвенно, в результате снижения обилия других растений). Однако в большинстве случаев благоприятное влияние на одни виды в отношении увеличения урожая меньше отрицательного влияния на другие.

Выраженность влияния внедряющихся растений зависит от их численности и мощности. В нашем опыте влияние подсева борщевика было значительным потому, что прижилось и хорошо развилось большое количество его особей. Большое значение имеют биологические свойства видов. Некоторые внедряющиеся растения отрицательно влияют на другие растения, непосредственно воздействуя на них (например, паразиты и полупаразиты). Большинство видов влияет через изменение среды (поглощая воду и питательные вещества, перехватывая свет, а также путем выделений в почву и воздух, обогащения почвы азотом, увеличения усвояемости труднодоступных соединений и пр.).

3. Приживание всходов борщевика и быстрое превращение их во взрослые растения показывает, что растительность изученного луга, во всяком случае опытного участка, неполноценна. Неполноценность состава ценозов пойменных лугов, без сомнения, широко распространенное явление. Л. Г. Раменский<sup>(1)</sup> различал ценозы: абсолютно полночленные, туземно полночленные, скрыто неполночленные, явно неполночленные. Его градации основаны на полноте флористического состава ценозов. Помимо того, при рассмотрении явлений неполноценности ценозов следует принимать во внимание время, в течение которого те или иные компоненты отсутствуют в составе ценозов, и степень заселения видом территории, занятой ценозом. На пойменных лугах широко распространена периодическая неполноценность ценозов. Виды растений, семена которых не могут сохраняться в жизнеспособном состоянии в почве, могут в течение длительного времени отсутствовать на лугах, хотя условия произрастания вполне благоприятны для них.



Это свойственно одно- и малолетним, а также многолетним моно- и олигокарпичным видам при использовании луга, исключающем возможность их обсеменения. Кроме того, в поймах некоторые виды периодически отсутствуют в результате массового отмирания в связи с длительным застоем полых вод и пр., при отсутствии последующего заноса семян. Но как только семена таких видов заносятся, они вновь появляются на лугу, и ценозы в отношении их становятся полночленными.

На лугах некоторые виды часто встречаются в небольшом количестве или распределены в виде отдельных зарослей в связи с неравномерным распределением зачатков. Можно поэтому говорить о неравномерной полночленности ценозов.

Т а б л и ц а 1

Изменение состава травостоя под влиянием внедрения борщевика сибирского

	Контроль		Подсер борщевика	
	в г на 4 м²	в %	в г на 4 м²	в %
<i>Agropyron repens</i>	323,5	22,4	94,9	7,0
<i>Agrostis alba</i>	39,2	2,7	28,4	2,1
<i>Alopecurus pratensis</i>	547,2	38,0	374,4	27,5
<i>Bromus inermis</i>	174,6	12,1	76,2	5,6
<i>Carex gracilis</i>	0,05	—	0,1	—
<i>Descampsia caespitosa</i>	34,3	2,4	52,0	3,8
<i>Digraphis arundinacea</i>	87,7	6,1	4,3	0,3
<i>Festuca pratensis</i>	36,0	2,5	25,6	1,9
» <i>rubra</i>	8,1	—	10,8	—
<i>Phleum pratense</i>	6,8	—	5,7	—
<i>Poa trivialis</i>	2,9	—	13,4	—
Всего злаков и осок . . . . .	1260,35	87,5	676,6	49,7
<i>Lathyrus pratensis</i>	6,57	—	8,35	—
<i>Trifolium repens</i>	8,27	—	2,82	—
<i>Vicia cracca</i>	18,57	1,3	8,59	0,6
Всего бобовых . . . . .	33,41	2,3	19,76	1,4
<i>Archangelica officinalis</i>	—	—	0,3	—
<i>Asperula aparine</i>	37,96	2,6	18,21	1,3
<i>Bidens tripartita</i>	0,02	—	—	—
<i>Cenolophium fischeri</i>	1,32	—	9,11	—
<i>Equisetum arvense</i>	2,49	—	3,31	—
<i>Erisimum cheiranthoides</i>	0,47	—	0,3	—
<i>Galium rubioides</i>	3,88	—	—	—
<i>Geranium pratense</i>	—	—	3,05	—
<i>Glechoma hederacea</i>	8,86	—	11,21	—
<i>Heracleum sibiricum</i>	—	—	513,4	37,7
<i>Lysimachia nummularia</i>	3,75	—	4,67	—
<i>Mentha austriaca</i>	16,45	1,1	2,17	0,2
<i>Potentilla anserina</i>	0,28	—	0,09	—
<i>Rumex confertus</i>	34,17	2,4	62,21	4,6
<i>Stellaria graminea</i>	0,62	—	1,1	—
<i>Taraxacum officinale</i>	38,02	2,6	36,81	2,7
Всего разнотравья . . . . .	148,29	10,2	666,19	48,9
Всего . . . . .	1442,05	100,0	1362,55	100,0

Научно-исследовательский институт кормов  
им. В. Р. Вильямса  
Всесоюзной Академии сельскохозяйственных наук  
им. В. И. Ленина

Поступило  
13 IV 1958

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Г. Раменский. Основные закономерности растительного покрова, 1925.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Н. ДРОЗДОВ

**ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОСИНТЕЗА  
ЛИСТЬЕВ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 IV 1958)

О влиянии меди на фотосинтез в литературе имеются самые противоречивые данные <sup>(1)</sup>.

Нами были проведены опыты по выяснению влияния меди на интенсивность фотосинтеза листьев яровой пшеницы. Определение интенсивности фотосинтеза проводилось методом Целлера <sup>(2)</sup>.

Исследования показали, что к моменту появления первых признаков медного голодания (задержка роста растений и побледнение окраски листьев) разница интенсивности фотосинтеза у растений в вариантах с различной обеспеченностью медью достигает 20% и в дальнейшем резко возрастает через 8 дней она уже достигает 52%).

Внекорневая подкормка медью растений, имеющих начальные признаки «болезни обработки» в первые же часы приводит к кратковременному

Таблица 1

Интенсивность фотосинтеза листьев яровой пшеницы в вариантах с различной обеспеченностью медью (в мг CO<sub>2</sub> на 1 дм<sup>2</sup>)

Вариант	Конц. CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O в пит. раств., мг/л	7 V	9 V	11 V	15 V
I	0,0	1,30	1,19	0,45	0,79
II	1,0	1,62	1,39	0,78	1,63

около 2 дней) значительному увеличению интенсивности фотосинтеза листьев яровой пшеницы (табл. 2). Внекорневая подкормка проводилась путем трехкратного осторожного протираания листьев ватой, пропитанной раствором медного купороса (из расчета 50 мг медного купороса на 1 л раствора) или дистиллированной водой.

Таблица 2

Влияние меди на интенсивность фотосинтеза листьев яровой пшеницы (в мг CO<sub>2</sub> на 1 дм<sup>2</sup>)

Вариант	Обработка листьев	Через 2 часа	Через 4 часа	Через 1 день	Через 2 дня
I	Водой	0,84	0,41	0,46	0,47
II	Раствором медного купороса	1,00	0,88	0,78	0,42

В ы в о д ы. 1. Интенсивность фотосинтеза у растений, выращенных на питательной среде, лишенной меди, значительно ниже, чем у растений, выращенных на полной питательной среде.

2. Внекорневая подкормка медью растений, имеющих начальные признаки «болезни обработки», приводит к кратковременному значительному увеличению интенсивности фотосинтеза.

Ленинградский  
сельскохозяйственный институт

Поступило  
24 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. М. О к у н ц о в, ДАН, 54, № 8 (1946). <sup>2</sup> O. Z e l l e r, Planta, 39, № 6, 500 (1951).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Член-корреспондент АН СССР Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ, М. Х. ЧАЙЛАХЯН,  
Г. К. СКРЯБИН, Ю. М. ХОХЛОВА, И. В. УЛЕЗЛО и Т. Н. КОНСТАНТИНОВА

О СТИМУЛИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ГИББЕРЕЛЛИНОВ РАЗЛИЧНОГО  
ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В последние годы внимание широких кругов ботаников и растениеводов привлекают гиббереллины — новые физиологически активные вещества, которые оказывают большое влияние на рост и развитие растений, а также на их разнообразные физиологические проявления и формообразовательные процессы (<sup>1,5</sup>). Гиббереллины получают из выделений гриба *Fusarium moniliforme* Sheld, половой стадией которого является *Gibberella fujikuroi* Aw., паразитирующая на растениях риса (<sup>10,15,9,13</sup>). В настоящее время они изготавливаются специальными учреждениями в США, Англии и Японии и широко испытываются многими исследователями на различных растениях (<sup>7,12</sup>).

Физиологическая активность гиббереллинов наиболее ярко выявляется под их стимулирующим влиянием, с одной стороны, на рост однолетних, двухлетних и многолетних растений, с другой стороны — на цветение длинноцветковых видов и сеянцев двухлетников (<sup>11,8</sup>). Особенно сильное действие оказывают гиббереллины на формирование стеблей и цветение розеточных форм различных растений — табака, рудбекии, озимого рапса и др., заменяя яровизацию или фотопериодическую индукцию длинным днем (<sup>4,5</sup>).

Следует отметить, что среди почвенных микроорганизмов обнаруживаются много видов, которые продуктами своей жизнедеятельности вызывают ускорение роста и повышение урожая растений, за что они были названы активаторами. Микробы-активаторы могут быть среди бактерий, грибов, дрожжей, актиномицетов и других представителей почвенной микрофлоры (<sup>1</sup>).

Положительное влияние жизнедеятельности микробов-активаторов на рост и урожай многих культурных растений — пшеницы, кукурузы, огурцов, гороха, картофеля и др. — отмечается в опытах, проведенных как в оранжерейных, так и в полевых условиях. При этом оказалось, что среди почвенных микробов-активаторов встречаются организмы, которые действуют на растения органотропно: выделения одних активируют рост только корней, других — рост только надземных частей; имеются формы бактерий, продукты жизнедеятельности которых стимулируют процесс полового или вегетативного размножения у низших растений (<sup>1-3</sup>).

Основная масса микробов-активаторов оказывает умеренное или слабое стимулирующее действие на растения. Однако в почве обнаруживаются организмы, действие которых на растения проявляется особенно сильно. В последнее время нами изучаются выделения нескольких активных штаммов, продуцирующих сильно действующие стимулирующие вещества. Получены препараты-концентраты от культуры дрожжей, от двух видов актиномицетов и от двух штаммов грибов-фузариумов. Все эти препараты ускоряют рост гороха, кукурузы, огурцов, вики и других растений в весьма малых концентрациях.

Из полученных препаратов наиболее подробно нами изучен препарат, полученный от гриба *Fusarium* sp., изолированного нами из пораженной виноградной лозы. Этот фузариум хорошо растет на питательных средах, как



на простых синтетических, так и на сложных органических. На агаризованных средах культура имеет хорошо развитый белый мицелий, нити толстые, ветвящиеся, на гифах мицелия формируются многочисленные микроконидии. Макроконидий гриб не образует, вследствие чего не удается установить его видовую принадлежность. В условиях глубинного выращивания на жидких средах развитие гриба протекает значительно быстрее, чем в условиях покоя. Мицелий более тонкий, с вакуолистой плазмой и жировыми включениями; гифы слабо распадаются на отдельные членики; внутри клеток накапливается много гликогена. Макроконидии отсутствуют. Среды становятся зеленой или темно-зеленой.

Таким образом, по своим свойствам исследованный гриб отличается от типичного штамма *Fusarium moniliforme*, мицелий которого быстро распадается на короткие палочковидные клетки; внутри клеток гликогена сохраняется мало, или его нет вовсе. Макроконидии образуются в большом количестве. Среда не окрашивается или окрашивается в желтоватый цвет.

Представление о различном характере развития исследованного гриба *Fusarium* sp. и типичного *Fusarium moniliforme* дает рис. 1 (см. вклейку стр. 728—729), где после шести дней пребывания на питательной среде у первого сохраняются длинные гифы, а у второго они распадаются на палочковидные клетки.

Наша культура *Fusarium* sp. выращивалась на двух синтетических средах: Среда I —  $MgCO_3$  0,3 г,  $NaCl$  0,2 г,  $KNO_3$  1,0 г,  $FeSO_4$  0,001 г, сахароза 20 г, водопроводная вода 1 л. Среда II (Стодола) —  $NH_4Cl$  3,0 г,  $KH_2PO_4$  3,0 г,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  3,0 г, сахароза (или глюкоза) 30 г, водопроводная вода 1 л. На обеих синтетических средах гриб образует активное вещество, которое начинает продуцироваться на 3—4 сутки роста культуры при 25°. В условиях глубинной ферментации в 100-литровых ферментерах образование вещества происходит при слабой аэрации.

Выделение и очистка активного вещества производились по методу, описанному Стодола и др. (13). Культуральная жидкость отфильтровывается от мицелия, размешивается с активированным углем (1 вес. %) в течение 1 часа; затем уголь отделяется, промывается водой, подсушивается на водном паре и суспендируется в метаноле, содержащем 5 об. % концентрированного аммиака. Через час уголь отфильтровывается, а полученный фильтрат упаривается в вакууме при температуре не выше 30° до минимального объема. Полученный концентрат, освобожденный от аммиака и метанола, подкисляется 12 *N* серной кислотой до pH 3—4; получается эмульсия, из которой вещество экстрагируется этилацетатом. Экстракт промывается водой, затем сушится прокаленным сернокислым натрием и упаривается в вакууме; остаток вновь несколько раз извлекается смесью сухого этилацетата с бензолом (50 : 50) для удаления всей воды. После этого остаток перекристаллизовывается: растворяется в небольшом количестве этилацетата при кипении и высаливается из раствора петролейным эфиром (т. кип. 60—80°). В итоге получается кристаллическое вещество беловатого цвета, слабо растворимое в воде, хорошо растворимое в спирте и обладающее высокой физиологической активностью, которое обозначается нами как гиббереллиновый препарат № 1.

При выделении препарата № 1 одновременно было получено и другое вещество в виде буроватого порошка, хорошо растворяющегося в воде, — гиббереллиновый препарат № 2. Предварительное испытание полученных гиббереллиновых препаратов на разных растениях: горохе, огурцах, кукурузе, пшенице, вике и др. — показало, что препарат № 1 действует на рост растений сильнее и прирост массы выше, чем в случае препарата № 2; конечно же система не активируется ни одним из препаратов.

Основной опыт по сравнительному испытанию физиологической активности был проведен нами с гиббереллиновым препаратом № 1, препаратом № 2 и гиббереллином Аз, или гибберелловой кислотой, полученной из СШ от проф. Ланга (Лос-Анжелос). Вещества применялись в растворах с кон-

концентрацией 0,02%. В качестве опытного объекта были взяты 2-месячные розеточные растения рудбекии (*Rudbeckia bicolor*), выращенные в оранжерее на коротком 9-часовом дне (с 5 час. вечера до 8 час. следующего дня растения покрывались светонепроницаемыми камерами). Во время опыта растения продолжали находиться на коротком 9-часовом дне.

В течение 45 дней растения получали по одной капле раствора веществ из пипетки в соответствии со схемой опыта. Вначале капля наносилась в центр розетки, а после появления стебля — в пазуху одного из верхних листьев. Одна капля раствора содержала примерно 10 мкг вещества, т. е. за время опыта каждое растение получило по 450 мкг того или иного вещества. В качестве контроля к опытным растениям были взяты растения, в центр розетки которых ежедневно наносилась капля воды. Таким образом, схема опыта состояла из следующих вариантов: 1) препарат № 1; 2) препарат № 2; 3) гиббереллин Аз и 4) контроль (вода). В каждом варианте было по 4 повторности.



Рис. 2. Влияние физиологически активных веществ на рост и развитие рудбекии. 1 — гиббереллин Аз, 2 — препарат № 1, полученный из *Fusarium* sp., 3 — контроль. фото 6 V 1958 г.



Рис. 3. Влияние физиологически активных веществ на рост и развитие рудбекии. 1 — препарат № 1, полученный из *Fusarium* sp., 2 — препарат № 2, 3 — контроль. Фото 6 V 1958 г.

Реакция растений на действие всех трех веществ начала сказываться уже через несколько дней: листья розеток постепенно приподнимались и растения начинали принимать форму прямостоячих кустиков. Через 2 недели одновременно начали стрелковаться растения, обработанные препаратом № 1 и гиббереллином Аз, а еще через 4 дня начали стрелковаться растения, обработанные препаратом № 2.

Рост стрелок и бутонизация растений в связи со слабой интенсивностью света и несколько пониженным содержанием углекислоты в оранжерее проводили неравномерно. Поэтому до конца опыта, 6 V 1958 г., в вариантах препаратом № 1 и гиббереллином из 4 растений бутонизировало по 2 растения, а в варианте с препаратом № 2 бутонизировали 3 растения; к цветению перешли эти же растения. Высота растений в вариантах с препаратом № 1 и гиббереллином была значительно выше, чем растений в варианте с препаратом № 2. Все контрольные растения остались в фазе розеток. Результаты опыта приводятся в табл. 1 и на рис. 2 и 3. На рис. 2 видно, что растения, обработанные гиббереллиновым препаратом № 1 и ги-



береллином Аз, по росту мало отличаются друг от друга, а цветение несколько раньше наступило у растения, обработанного препаратом № 1. На рис. 2 видно, что растение, обработанное гиббереллиновым препаратом № 2, ростом ниже, но по цветению мало отстает от растения, обработанного гиббереллиновым препаратом № 1. По внешним морфологическим признакам

Таблица 1

Влияние физиологически активных веществ на рост и генеративное развитие рудбекии

Вариант опыта	Количество вещества, мг	Дата стрелкования	Дата бутонизации	Высота растений, см	
				7 III	25 IV
Гиббереллиновый препарат № 1	450	20 II	22 III	13	54
Гиббереллиновый препарат № 2	450	24 II	24 III	3	31
Гиббереллин Аз	450	20 II	27 III	16	62
Контроль (вода)	—	розетка		—	—

растения, обработанные гиббереллиновыми препаратами № 1 и № 2, отличались от растений, обработанных гиббереллином Аз, первые имели более толстые стебли и более крупные листья темно-зеленой окраски, тогда как вторые отличались более тонкими стеблями, вытянутыми узкими листьями и светлой зеленой окраской.

Результаты проведенного испытания показывают, что гиббереллиновый пре-

парат № 1, полученный из *Fusarium* sp., по своему действию на рост и генеративное развитие растений не отличается от гиббереллина Аз, а гиббереллиновый препарат № 2 отличается лишь более слабым действием на рост растений. Проведенный хроматографический анализ также показал совпадающие данные для гиббереллинового препарата № 1 и гиббереллина Аз. Поэтому можно полагать, что исследованные нами препараты являются гиббереллинами, хотя окончательное суждение об этом можно будет сделать лишь после их химической идентификации.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 V 1958

Институт физиологии растений  
им. К. А. Тимирязева  
Академии наук СССР

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Красильников, Микробиология, 9, в. 5 (1939); 8, в. 4 (1940); 14, в. 6, 523, 395, 377 (1945).
- <sup>2</sup> Н. А. Красильников, ДАН, 45, № 2, 87 (1944).
- <sup>3</sup> Н. А. Красильников, Журн. общ. биол., 8, № 1, 53 (1947).
- <sup>4</sup> М. Х. Чайлахян, ДАН, 117, № 6, 1077 (1957).
- <sup>5</sup> М. Х. Чайлахян, Природа, № 1, 99 (1958).
- <sup>6</sup> P. W. Brian, H. G. Hemming, M. Radley, *Physiol. Plant.*, 8, № 4, 899 (1955).
- <sup>7</sup> P. W. Brian, I. F. Grove, *Endeavour*, 16, № 3 (1957).
- <sup>8</sup> R. Bünsow, J. Penner, R. Harder, *Naturwiss.*, H. 2, 46 (1958).
- <sup>9</sup> P. I. Curtis, B. E. Cross, *Chemistry and Industry*, 1954, p. 1054.
- <sup>10</sup> E. Kurosawa, *Trans. Nat. Hist. Soc. Formosa*, 16, (87), 213 (1926).
- <sup>11</sup> A. Lang, I. A. Sandoval, A. Bedri, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 43, № 11, 960 (1957).
- <sup>12</sup> B. O. Phinney, Ch. West, M. Ritzel, P. M. Nelly, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 43, № 5, 398 (1957).
- <sup>13</sup> F. H. Stodola, K. B. Raper et al., *Arch. Biochem. and Biophys.*, 54, 240 (1955).
- <sup>14</sup> B. B. Stowe, T. Yamaki, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 8, 181 (1957).
- <sup>15</sup> T. Yabuta, T. Hayashi, *Agr. Chem. Soc. Japan, Bull.* 15, 403 (1939).

М. Г. КОЛПАКОВ

# БЕЛКОВЫЙ СОСТАВ КРОВИ ПРИ АНАФИЛАКСИИ У КРОЛИКОВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 17 IV 1958)

Электрофоретическое исследование и методика меченых атомов позволили установить, что белки плазмы крови являются высокоактивными веществами, включающими в себя антитела, витамины, гормоны и катализаторы (<sup>8, 6, 10</sup>) и др.).

Следовало ожидать, что при анафилактическом шоке, когда развиваются выраженные гемодинамические расстройства и нарушения обмена веществ, содержание отдельных белковых фракций будет нарушено. Изменения белков крови при анафилаксии описаны в ранних работах Петерсена и Левенсона (<sup>9</sup>), А. Д. Адо и М. Е. Ервина (<sup>1</sup>).

Нами определялось общее количество белка и отдельных белковых фракций крови у 20 сенситизированных кроликов до введения лошадиной сыворотки и во время анафилактического шока.

**Методика.** Животные сенситизировались по методике Э. Я. Кладнической (<sup>4</sup>). Общее количество белка определялось путем рефрактометрии, а отдельные белковые фракции методом электрофореза на бумаге. Разделение белков проводилось в течение 16 час. при градиенте напряжения 4,3 на 1 см бумаги. Белки окрашивались раствором бромфенолсинего, после чего краска элюировалась и фотометрировалась в ФЭК-М при зеленом фильтре. Принимая во внимание данные Кремера и Тизелиуса (<sup>7</sup>) и др. о том, что альбумин связывает в 1,6 раза больше бромфенолсинего, мы не вносим поправки на следовой эффект при расчете электрофореграмм, как это делает Е. П. Смоличев (<sup>5</sup>). При анализе результатов с учетом показателя гемоконцентрации крови грамм-проценты белка плазмы пересчитаны в грамм-проценты белка крови (<sup>11, 12</sup>).

Из табл. 1 видно, что во время анафилактического шока содержание белка в крови почти не изменяется.

При разделении животных на варианты реакции оказалось, что за средними цифрами скрываются порою диаметрально противоположные изменения.

У 5 кроликов выявился тип реакции, обозначенный как вариант А (табл. 2 и рис. 1 А).

Для данного типа реагирования характерно уменьшение общего количества белков крови, развивающееся в основном за счет альбуминов и

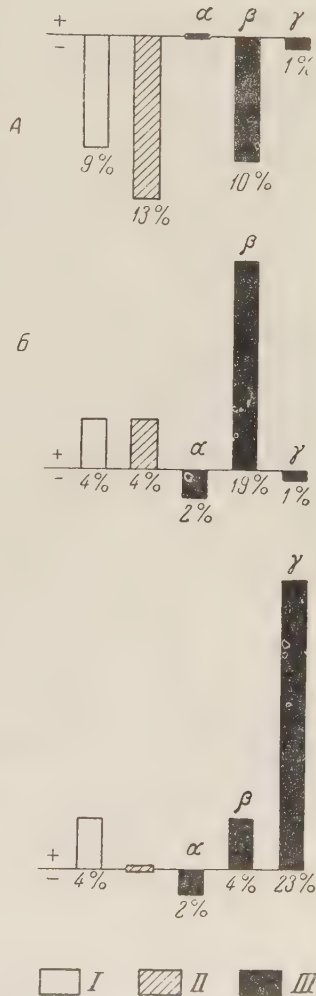


Рис. 1. Изменения белкового состава крови кроликов при анафилактическом шоке. Сверху вниз — варианты реакций. I — белок общий, II — белок альбуминный, III — глобулины



Таблица 1

## Изменение белкового состава крови у всей группы животных

	Показатель	Белок плазмы, г-%					Плазма, %	Белок крови, г-%				
		общ.	альбум.	глобулины				общ.	альбум.	глобулины		
				α	β	γ				α	β	γ
Кролики перед опытом	М	5,9	3,53	0,64	0,74	0,99	67	3,95	2,36	0,43	0,49	0,67
	σ	0,40	0,31	0,095	0,11	0,16						
	m <sub>-</sub>	0,08	0,07	0,02	0,02	0,03						
Кролики в шоке.	М	5,5	3,20	0,60	0,71	0,99	72	3,96	2,31	0,43	0,51	0,71
	σ	0,60	0,48	0,11	0,13	0,50						
	m <sub>-</sub>	0,15	0,10	0,02	0,03	0,11						
В % от исходного . . . . .								100	98	100	104	106

Таблица 2

## Реакция варианта А

	Белок плазмы, г-%					Плаз- ма, %	Белок крови, г-%				
	общ.	аль- бум.	глобулины				общ.	аль- бум.	глобулины		
			α	β	γ				α	β	γ
Кролики пе- ред опытом	5,9	3,50	0,65	0,72	1,03	67	3,95	2,34	0,44	0,48	0,69
Кролики в шоке	4,9	2,79	0,60	0,58	0,93	73	3,58	2,04	0,44	0,43	0,68
В % от исходного . . . . .							91	87	100	90	99

Таблица 3

Реакция варианта Б<sub>1</sub>

	Белок плазмы, г-%					Плаз- ма. %	Белок крови, г-%				
	общ.	аль- бум.	глобулины				общ.	аль- бум.	глобулины		
			α	β	γ				α	β	γ
Кролики пе- ред опытом	5,9	3,50	0,64	0,73	1,03	66	3,89	2,31	0,43	0,48	0,68
Кролики в шоке	5,7	3,38	0,59	0,80	0,93	71	4,05	2,40	0,41	0,57	0,67
В % от исходного . . . . .							104	104	98	119	99

Таблица 4

Реакция варианта Б<sub>2</sub>

	Белок плазмы, г-%					Плаз- ма, %	Белок крови, г-%				
	общ.	аль- бум.	глобулины				общ.	аль- бум	глобулины		
			α	β	γ				α	β	γ
Кролики пе- ред опытом	5,9	3,56	0,64	0,75	0,95	69	4,07	2,45	0,45	0,51	0,66
Кролики в шоке	5,7	3,30	0,60	0,71	1,09	74	4,42	2,44	0,44	0,53	0,81
В % от исходного . . . . .							104	99,5	98	104	123

$\beta$ -глобулинов, тогда как содержание  $\alpha$ -и  $\gamma$ -глобулинов не изменяется. Все кролики этого варианта выжили, хотя у 4 из них развился тяжелый шок с падением кровяного давления до 60—40 мм рт. ст.

Второй тип изменения белков, обозначенный нами как вариант *Б*, разделяется, в свою очередь, на две подгруппы: 7 и 8 животных (табл. 3 и рис. 1 *Б*).

Для типа реагирования *Б*<sub>1</sub> характерно резкое возрастание  $\beta$ -глобулинов и небольшое увеличение альбуминов. Общее количество белка не только не уменьшается, но даже несколько увеличивается. Увеличение белка свойственно и варианту *Б*, которое в этом случае идет главным образом за счет  $\gamma^2$ -глобулинов (табл. 4 и рис. 1 *В*).

При сопоставлении наблюдающихся изменений с тяжестью анафилактического шока оказалось, что из 8 кроликов варианта *Б*<sub>1</sub> погибло 4 животных, а из 7 животных варианта *Б*<sub>2</sub> — 2.

Таким образом, наметилась зависимость между характером изменений белкового состава крови и развитием анафилактической реакции.

Выяснение этих взаимоотношений должно явиться предметом дальнейших исследований. Можно предполагать, исходя из наличия связи между  $\beta$ -липопротеидами крови, гормонами гипофиза и кортикоидами ((<sup>3</sup>) и др.), что увеличение  $\beta$ -глобулинов крови при тяжелых случаях анафилаксии отражает наиболее резкие сдвиги в нейрогормональной регуляции.

Новосибирский государственный  
медицинский институт

Поступило  
26 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Адо, М. А. Ерзин, Сб. работ Казанск. гос. мед. инст., 9—10 (1933).  
<sup>2</sup> Г. Д. Залесский, Ревматизм и проницаемость капилляров, Новосибирск, 1949.  
<sup>3</sup> В. С. Ильин, Г. В. Титова, Вopr. мед. химии, 2, в. 4 (1956). <sup>4</sup> Э. Я. Кладницкая, Влияние выключения центральной нервной системы на динамику некоторых гуморальных проявлений анафилаксии, 1951. <sup>5</sup> Е. П. Смоличев, Тр. Сталинабадск. мед. инст., 21, в. 3 (1956). <sup>6</sup> Г. В. Троицкий, Биохимия, 15, 426 (1950). <sup>7</sup> Н. Д. Сметег, A. Tiselius, Biochem. Zs., 320, 273 (1950). <sup>8</sup> Ф. Гауровитц, Химия и биохимия белков, ИЛ, 1953. <sup>9</sup> W. F. Peterson, S. A. Levenson, J. Immunol., 8, 349 (1923). <sup>10</sup> A. Tiselius, E. A. Kabat, J. Exp. Med., 69, 119 (1939). <sup>11</sup> S. Landis, Physiol. Rev., 14, 404 (1934).

Л. В. КРУШИНСКИЙ

## ЭКСТРАПОЛЯЦИОННЫЕ РЕФЛЕКСЫ КАК ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ОСНОВА РАССУДОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ У ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 21 IV 1958)

Многие исследователи<sup>(1-4)</sup> пришли к заключению о наличии у животных актов поведения, в основе которых лежит рассудочная или интеллектуальная деятельность. Однако констатация наличия подобных актов поведения будет оставаться разрозненной группой отдельных наблюдений до тех пор, пока не будут точно определены критерии, характеризующие этот тип поведения и не будет точно определена та элементарная единица, которая лежит в их основе. Только после этого сделается возможным физиологическое изучение данной группы актов поведения. Основное положение, из которого мы исходим в наших исследованиях, — это то, что вся деятельность мозга является рефлексорной.

Мы считаем, что основным критерием рассудочных действий является способность в условиях многообразного изменения внешнего мира предусмотреть наступление элементарных событий будущего, причина которых лежит в пределах физиологических возможностей восприятия данного индивидуума. Элементарной единицей рассудочной деятельности является способность к экстраполяции, т. е. на основе знания закономерности изменения определенной величины в прошлом предусмотреть закономерность ее изменения в будущем. Экстраполяция является, как показали проведенные нами опыты, совершенно закономерным ответом нервной системы на закономерное изменение отношений между раздражителями и поэтому может быть определена как рефлексорный акт.

Одним из простейших случаев экстраполяции является предвидение направления движения точки по прямой линии после того, как она в результате действия определенной помехи перестает восприниматься рецепторами.

Соответственно с этим в наших опытах животное должно было: 1) Определить изменение положения (движение) точки (раздражителя) относительно неподвижных точек пространства. 2) По изменению этого соотношения определить неизвестную величину (направление движения раздражителя после того, как какая-нибудь помеха устранила возможность его восприятия).

Ниже излагаются результаты опытов на голубях ( $n = 7$ ), утках ( $n = 5$ ), курах ( $n = 25$ ), врановых птицах (вороны, сороки, грач) ( $n = 14$ ) и кроликах ( $n = 5$ ).

Были проведены опыты, в которых корм, находящийся на двигающейся платформе, закрывался крышкой, а платформа в этот момент в одних случаях останавливалась, в других — продолжала двигаться.

У голубей после закрывания корма, независимо от того, останавливалась платформа или продолжала двигаться, прекращалась сразу всякая реакция на нее. Утки после того, как платформа с закрывшимся кормом останавливалась, продолжали поиски корма вокруг платформы до 70 сек. Если же платформа продолжала двигаться, реакция на нее прекращалась



сразу. Куры производили поиски корма вокруг остановившейся платформы с закрывшимся кормом в среднем 33,4 сек.; в случае продолжения движения платформы большинством особей сразу прекращали следовать за ней и только немногие особи сделали несколько шагов вслед за платформой. Врановые птицы, независимо от того, останавливалась платформа или продолжала двигаться после закрытия корма крышкой, продолжали поиск корма, направленный на крышку, закрывшую корм (среднее время поиска в первом случае 68 сек., во втором 23 сек.).

Кролики упорно ищут корм как около остановившейся, так и около двигающейся платформы (время поиска в первом случае от 14 до 90 сек., во втором от 20 до 33 сек.).

В других опытах корм, продвинувшись 1,5 м по рельсу, входил в коридор (длиною 3 м), где он был невидим для животного. В этих опытах голуби после того, как корм скрывался в коридоре, сразу же прекращали всякий поиск корма и уходили назад вдоль рельса, по которому перед этим двигался корм. Утки задерживались в течение 7—22 сек. около коридора, в котором скрылся корм, после чего уходили назад вдоль рельса.

Куры (18 из 24) после исчезновения корма в коридоре задерживались (в среднем 16,6 сек.) около него. При этом большинство особей производило активные поисковые движения, направленные в некоторых случаях вдоль коридора на расстояние до 50 см, а 6 особей сразу же ушли от коридора после того, как корм исчез в нем. Врановые птицы во всех случаях после исчезновения корма в коридоре бежали вдоль него, производя при этом поисковые движения вдоль всего коридора. Сороки в двух случаях бросались бежать по направлению к концу коридора и оставались там в «ожидательной» позе до тех пор, пока корм не выехал из коридора.

Кролики после исчезновения корма в коридоре задерживались около его начальной части на 7—13 сек. Один кролик производил поиски корма в течение 40 сек. на расстояние 150 см вдоль коридора.

Проведенные опыты показали большое различие у изученных видов животных в поиске исчезающего из поля их непосредственного восприятия пищевого раздражителя. При этом полное отсутствие поиска раздражителя, поиск только в месте его исчезновения и поиск по направлению его движения, т. е. при помощи экстраполяционного рефлекса — составляют непрерывный ряд переходов в способах реагирования разных видов.

С целью изучения взаимоотношения между экстраполяционными и условными рефлексамы были проведены опыты, в которых животные должны были обходить непрозрачную ширму (длиною 2 м, высотой 75 см). В середине ширмы находилась поперечная щель, а за ширмой около щели помещались две кормушки (одна с кормом, другая — пустая). Во время опыта, когда животное начинало есть корм через щель ширмы, обе кормушки начинали одновременно двигаться вдоль ширмы в разные стороны. Для того чтобы достигнуть корма, животное должно было при этом обежать ширму со стороны направления движения корма. Если оно выполняло это, задача усложнялась; к щели приставлялась приставка (коридор длиною 40 см). Этим создавалось условие, при котором животное, для того чтобы достигнуть корма, должно было бежать первоначальный отрезок пути в направлении, перпендикулярном направлению движения корма. Если ширма и в этом случае обходилась со стороны движения корма, то задача усложнялась еще больше. Около щели ставилась сложная приставка, направлявшая первоначальный путь животного не только в перпендикулярном, но и в обратном направлении движения корма направлении. В каждом из этих вариантов опыта нервная система животного должна удерживать след вектора движения корма по отношению ко все усложняющемуся изменению направления своего движения. Опыты с каждым животным проводились по два раза в неделю. В каждом опыте кормушки двигались по 4—8 раз (попеременно в обе стороны).

У голубей и уток в результате случайного нахождения корма за ширмой

вырабатывался только условнорефлекторный обход с одной из ее сторон, независимо от направления движения корма. После угашения этого одностороннего обхода ширмы (что достигалось движением корма только в сторону, противоположную той стороне, к которой выработался условнорефлекторный обход ширмы), у этих птиц опять вырабатывался условнорефлекторный ее обход с какой-либо одной стороны.

У большинства кур в первых опытах наблюдались ясные движения в сторону движения корма. Однако после одного-двух опытов они угасали и заменялись условнорефлекторными обходами ширмы с одной из ее сторон. После угашения этого одностороннего обхода ширмы несколько кур оказалось в состоянии обходить ширму со стороны направления движения корма. У 6 из 25 особей движения в направлении движения корма не угасли и привели к систематическим обходам ширмы со стороны направления движения корма. После многонедельного индивидуального опыта эти куры оказались в состоянии обходить ширму и даже ширму с приставкой со стороны направления движения корма.

Среди врановых птиц (14 особей) в первом же опыте в 60 случаев из общего числа в 70 случаев движения кормушек за ширмой (85,7%) обошли ее со стороны направления движения корма. При движении же кормушек за ширмой с приставкой у них было 37 обходов со стороны движения корма из 56 случаев движения кормушек (66%). В последующих опытах часть птиц стала обходить ширму с приставкой безошибочно с любой стороны направления движения корма, в то время как другие обходили ширму с приставкой только с одной стороны, независимо от направления движения корма. Обход ширмы со сложной приставкой оказался слишком трудной задачей для врановых птиц: у тех особей, которые оказались в состоянии обходить ее со стороны направления движения кормушки с кормом, как правило, развивались резко выраженные невротические фобии обстановки опыта (боязнь ширмы и корма за ширмой). Бром способствовал излечению фобий.

У 4 кроликов выработался условнорефлекторный обход ширмы с какой-либо одной из ее сторон. Однако 2 кролика (один из них — после угашения одностороннего обхода ширмы) оказались способными обходить ширму именно со стороны направления движения корма. При переходе к более сложным задачам у кроликов появился невроз: фобия ширмы и корма за ней, отказы от работы, резко возбужденное состояние.

Проведенные нами опыты с ширмой показали, что разные животные при поиске исчезнувшего пищевого раздражителя используют разный режим нервной деятельности. Одни виды (голуби, утки) используют только условнорефлекторный режим нервной деятельности. Другие (куры, кролики) могут в некоторых случаях использовать и экстраполяционный режим. Третьи (врановые птицы) используют в основном экстраполяционный режим нервной деятельности, однако, когда задача усложняется, они переходят на использование условнорефлекторного режима. Если же задача продолжает решаться при помощи экстраполяционного режима нервной деятельности, у них развивается невроз.

Основное различие между изученными видами обусловливается различной способностью к удержанию следов от экстренно действовавших раздражителей — различной «оперативной» памятью. Цитоархитектонические исследования<sup>(5)</sup> дают основание предполагать, что морфологической основой «оперативной» памяти является система замкнутых, круговых, обратных связей между нейронами. Она особенно хорошо представлена звездчатыми нейронами и прогрессивно эволюционировала у высших позвоночных животных<sup>(6)</sup>. Очевидно, помимо эволюции безусловно и условнорефлекторной деятельности, совершенствование высшей нервной деятельности шло по пути прогрессивного развития экстраполяционных рефлексов. В результате естественного отбора сформировались врожденные (citoархитектонические) механизмы, обеспечивающие возможность длительного удержа-



ния очагов возбуждения, как следов от действовавших раздражителей, и возможность их закономерного движения по нейронам мозга. Однако сам очаг возбуждения возникает под влиянием действовавшего раздражителя и закономерность его движения по нейронам мозга обуславливается закономерностью движения самого раздражителя, т. е. в конечном счете, индивидуальным опытом животного. Сколь ни короток этот индивидуальный опыт, он достаточен для образования ассоциации между изменением координаты двигающейся точки (раздражителя) и неподвижной относительно нее средой. Эта ассоциация и определяет направление движения животного после того, как раздражитель перестает восприниматься животным. Она лежит в основе установления причинных связей между явлениями и предвидения возможности наступления событий будущего. И. П. Павлов<sup>(7)</sup> указывал на случаи установления связи между явлениями внешнего мира: «А когда обезьяна строит свою вышку, чтобы достать плод, то это «условным рефлексом» назвать нельзя. Это есть случай образования знания, улавливание нормальной связи вещей... Это есть начало образования знания, улавливание нормальной связи между вещами — то что лежит в основе всей научной деятельности, законов причинности и т. д.».

Проведенное исследование показало возможность физиологического изучения элементарных явлений, лежащих в основе этих сложных актов поведения у животных.

Поступило  
19 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Келлер, Исследование интеллекта человекоподобных обезьян, 1930.  
<sup>2</sup> Н. Н. Лодыгина - Котс, Матер. совещ. по психологии (раздел Поведение животных) 1957, стр. 689. <sup>3</sup> Н. Н. Лодыгина - Котс, Приспособительные моторные навыки у макака в условиях эксперимента, М., 1928. <sup>4</sup> J. Konorski, Physiological Mechanisms in Animal Behaviour, Cambridge, 1950, p. 402. <sup>5</sup> R. Lorente de No, J. E. Fulton, Physiology of the Nervous System, Oxford, 1951, p. 288. <sup>6</sup> Г. И. Поляков, Журн. высш. нервн. деят., 4, 3, 469 (1956). <sup>7</sup> И. П. Павлов, Павловские среды, 3, Изд. АН СССР, 1949, стр. 262.



ФЭН ЧУН-ЦЗИ

## К ИЗУЧЕНИЮ ПЕРЕНОСЧИКОВ КЛЕЩЕВОГО ВОЗВРАТНОГО ТИФА В КИТАЕ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 21 IV 1958)

Летом 1956 г. на территории Синьцзян-Уйгурской автономной области Китайской Народной Республики врач Ли Зы-и установил, что в г. Кашгаре существуют очаги клещевого возвратного тифа. Изучением клещей *Ornithodorus*, переносчиков клещевого спирохетоза в Китае, никто не занимался.

В связи с этим, по совету акад. Е. Н. Павловского, осенью 1957 г. мною было проведено исследование на клещей некоторых пунктов в окрестностях Урумчи — главного города провинции Синьцзян, на большом протяжении граничащей с районами Казахстана, Киргизии и Таджикистана, в которых давно известны очаги клещевого спирохетоза.

В ландшафтном отношении Синьцзян представляет собой большое разнообразие условий. Система гор Тянь-Шаня разделяет Синьцзян на две части — северную и южную. В южной части климат сухой и умеренно жаркий, в северной части — холодный, и осадков больше, чем на юге. Природа Синьцзяна напоминает Среднюю Азию.

Город Урумчи, где производилось обследование, расположен в 850 км восточнее и немного севернее Алма-Аты, в 430 км от советской границы и в 1100 км северо-восточнее Кашгара, где впервые были найдены клещи *Ornithodorus*. Осадков в Урумчи выпадает около 300 мм в год, средняя температура июля 22°, января — 15°. Обследование производилось с 1-го по 10 IX. В первые семь дней осматривались норы и помещения в двух пунктах — Иан-Во и Хэшань-то. В курятниках было собрано много клещей *Argas persicus* Oken.; *Ornithodorus* не были найдены. В последние три дня поиски клещей проводились в селении Чань-цзи, находящемся в 30 км от г. Урумчи в северо-западном направлении. По сообщению местного врача в уезде Чань-цзи были заболевания, которые по клиническим признакам сходны с малярией, но при лечении хинином положительного результата не было получено.

В ландшафтном отношении уезд Чань-цзи представляет собой полупустыню. Недалеко от населенного пункта Чань-цзи, в юго-западном направлении, расположены могильные курганы, окруженные старой, полуразрушенной стеной. У основания имеется много мелких нор. Большинство из них обращено на юг. Осмотрено около 20 нор, из них в трех были собраны 1226 клещей *Ornithodorus*: 94 личинки, 892 нимфы, 134 самца, 106 самок.

Вход в норы разных размеров: 10 × 15 см, 7 × 12 см, 25 × 15 см. Глубина нор различна (до 2 м с разветвленными ходами). Субстрат в норах сухой. В них были найдены: иглы ежа, личинки жуков, жуки, скорпионы.

Собранные клещи определены как *Ornithodorus tartakovskyi* Olen. До последнего времени этот вид был известен только в Советском Союзе. М. В. Пospelova-Штром<sup>(4)</sup> высказала предположение, что *O. tartakovskyi*, вероятно, встретится в Иране и в Китае. Наши сборы — это первая находка этих клещей в Китае.



Для проверки естественной зараженности спирохетами клещи были кормлены на 24 белых мышах (по 30—40 клещей на каждой мышь). Всего накормлен 641 клещ; с 4 дня после кормления клещей ежедневно из крови каждой мыши готовились толстые капли для исследования на спирохет. Если в течение 2 недель спирохеты не появлялись, исследование крови прекращалось. При заболевании мыши кровь исследовалась в течение месяца.

Из 24 подопытных мышей заболели 17. Инкубационный период был от 1 до 8 дней, чаще 5—6 дней. Продолжительность спирохетоза 8—14 дней, у большинства мышей 10—13 дней. Спирохет было мало, лишь изредка у некоторых мышей можно было найти 1—5 и более спирохет в каждом поле зрения толстой капли в течение 1—3 дней. Течение спирохетоза у мышей при заражении китайским штаммом возбудителя сходно с данными акад. Е. Н. Павловского, М. В. Поспеловой-Штром и А. Н. Скрынник (<sup>1-3</sup>, <sup>6</sup>), которые работали с *Ornithodoros tartakovskyi* из Средней Азии.

Через 3 мес. после первого кормления три группы зараженных клещей снова были накормлены на белых мышах, которые также заболели. Испытывалась далее восприимчивость различных животных к китайским штаммам спирохет. На двух свинках кормились 110 клещей, ранее вызывавших заболевание мышей; в течение 2 недель спирохет в крови свинок не было. Через месяц после первого кормления на одной из этих свинок были накормлены зараженные *Ornithodoros papillipes* из г. Кашгара — свинка заразилась.

Двум другим свинкам на слизистую носа и конъюнктиву глаз были нанесены по 5—7 капель крови со спирохетами от больной мыши. Заражения не было.

Зараженные *O. tartakovskyi* (59 особей) кормились на двух хомяках (*Mesocricetus auratus* Water). На 6 день после кормления клещей в крови одного хомяка появилось немного спирохет, держались они 10 дней.

Два кролика заболели спирохетозом через 7—8 дней после кормления, а них 84 зараженных клещей. В течение 3—6 дней обнаруживалось мало спирохет.

Изучение остаточной инфекции мозга у белых мышей, инфицированных *O. latyschevi*, проводилось О. В. Смирновым (<sup>7</sup>). Спирохеты были обнаружены в мозгу только у одной мыши из 8, мозг проверялся через короткий срок после окончания спирохетемии. В то же время инфекциозность мозга мышей, зараженных спирохетой *pereensis*, установлена у 58 мышей из 22 проведенных.

В наших опытах мозг двух мышей, зараженных кормлением *Ornithodoros tartakovskyi* из Урумчи, через 25 дней после исчезновения спирохет из периферической крови был эмульгирован в физиологическом растворе (1—2 мл); эмульсия была впрыснута в брюшную полость четырем здоровым мышам. Спирохеты у них появились на 4 день и обнаруживались от 14 до 21 дня. В некоторые дни спирохет было 1—5 в поле зрения толстой капли.

Опыты по заражению 11 морских свинок кормлением их инфицированными клещами *Ornithodoros papillipes*, проведенные А. Н. Скрынник (<sup>6</sup>), были отрицательными.

Наши аналогичные опыты с кормлением 6 мышей, инфицированными клещами *O. tartakovskyi* (по 6 клещей на мышь) также не дали заражения.

*Ornithodoros papillipes* (35 клещей), собранные из нор мышей в домах г. Кашгара, в лаборатории дважды кормились на морских свинках. С 6 дня крови свинок обнаруживались спирохеты в течение 19—21 дней.

Выводы. 1. Впервые в Китае обнаружены природные очаги клещевого возвратного тифа и найдены клещи *Ornithodoros tartakovskyi*.

2. Выявлен высокий процент естественной зараженности клещей спирохетами в исследованном районе.

3. Установлена восприимчивость к китайскому штамму спирохет белых мышей, кроликов и хомяков (*Mesocricetus auratus* Water). Заражение морских свинок дало отрицательный результат.

4. Исследование мозга двух мышей через 25 дней после исчезновения спирохет из периферической крови показало сохранение патогенных спирохет в мозгу.

Военно-медицинская академия  
им. С. М. Кирова

Поступило  
10 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Н. Павловский, Тр. СОПС, сер. Туркм., в. 6 (1934). <sup>2</sup> Е. Н. Павловский, Тр. Таджикск. компл. экспед., 10 (1935). <sup>3</sup> М. В. Поспелова-Штром, Мед. паразитол. и параз. болезни, 9, в. 6 (1940). <sup>4</sup> М. В. Поспелова-Штром, Клещи-орнитодоры и их эпидемиологическое значение, 1953. <sup>5</sup> А. Н. Скрынник, Тр. Военно-мед. Акад., 4 (1948). <sup>6</sup> А. Н. Скрынник, Тез. докл. 8 совещ. по паразитол. пробл., 1955. <sup>7</sup> О. В. Смирнов, Особенности спирохетозов, передаваемых норовыми клещами Средней Азии, Автореферат диссертации, Л., 1955.